

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки**

(повна назва факультету / інституту)

**Кафедра мікроелектроніки**

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Дипломний проект  
на здобуття ступеня бакалавра**

з напряму підготовки \_\_\_\_\_ **6.050801. «Мікро- та наноелектроніка»**,  
(код і назва)

на тему: Фотодіод на основі InSb з використанням імплантації іонів берилію

Виконав: студент IV курсу, групи ДП-51  
(шифр групи)

Безручко Марко Валерійович  
(прізвище, ім'я, по батькові) \_\_\_\_\_ (підпис)

Керівник Асистент, Королевич Любомир Миколайович  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант з технологічних питань доц., к.т.н., Іващук А. В.  
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., к.т.н., Орлов А. Т.  
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю. В.  
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень  
з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2019 року

## РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 67 сторінках, вона містить 3 розділів, 59 ілюстрацій, 6 таблиці та 19 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження став фоточутливий елемент на основі InSb утворений з імплантацією іонів берилію.

Предмет роботи – вольт-амперні характеристики фоточутливого елементу, профіль розподілу імплантованої домішки

Метою даної роботи є створення фоточутливого елементу на основі n-InSb, який працює при 77 К, та удосконалення його технологічного маршруту.

У першому інформаційно-аналітичному розділі роботи коротко надано відомості про детектори на основі InSb.

У другому розділі викладена інформація про основні процеси технологічного маршруту.

У третьому розділі удосконалюється процес виготовлення фотодіоду.

## ABSTRACT

The work is presented in 67 pages, it contains 3 sections, 59 illustrations, 6 tables and 19 sources in the list of references.

The object of the study was a photosensitive element based on InSb formed with the implantation of beryllium ions.

Subject of work - Voltage-ampere characteristics of a photosensitive element, distribution profile of implanted impurities

The purpose of this work is to create a photo-sensitive element based on n-InSb, which operates at 77 K, and to improve its technological route.

In the first information-analytical section of the work, brief information is provided on InSb-based detectors.

The second section describes the main processes of the technological route.

In the third section, the process of manufacturing a photodiode is being improved.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	4
ВСТУП .....	6
1. ДЕТЕКТОРИ НА ОСНОВІ INSB .....	7
1.1. Нерівноважні фотодіоди на основі InSb .....	13
1.2. Експериментальні дослідження ВАХ .....	15
2. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОТОДІОДІВ.....	18
2.1. Прогнозування діапазону зупинки іонів при імплантації в InSb .....	19
2.2. Вимірювання профілю розподілу Be, імплантованого InSb. Масс-спектрометрія вторинних іонів (SIMS).....	21
2.3. Постімплантаційний імпульсний фотонний відпал .....	23
2.4. Плівки нітриду кремнію, отримані методом PECVD.....	28
3. РОЗРОБКА ФОТОДІОДУ. ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ .....	33
3.1. Вибір травника InSb для формування мезаструктури фоточутливого елемента. ....	33
3.2. Конструкція, технологія виготовлення та результати вимірювання ВАХ першої партії ФЧЕ.....	39
3.3. Доопрацювання технології виготовлення другої партії ФЧЕ, виготовлення та вимірювання характеристик фотодіодів. Аналіз отриманих результатів. ....	43
3.4. Коригування конструкції, параметрів структури та технологічних процесів виготовлення третьої партії ФЧЕ. Виготовлення другої партії фотодіодів та вимірювання характеристик фотодіодів.....	45
3.5 Формування пасивуючого покриття та розварка зовнішніх виводів .....	52
Загальні висновки.....	65

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КРТ – Кадмій-Ртуть-Теллур

ПЗЗ – Пристрій із зарядовим зв'язком

ПЗІ – Пристрій із зарядовою інжекцією електронів

МФП – Матриця фокальної площини

SIRTF – Космічний інфрачервоний телескоп (Space Infrared Telescope Facility)

ВАХ – Вольт-амперна характеристика

ОПЗ – Об'ємний просторовий заряд

SRIM - The Stopping Range of Ions in Matter

SIMS – Мас-спектрометрія у вторинних іонах (Secondary-ion mass spectrometry)

ЕРС – Електрорушійна сила

PECVD - Хімічне осадження з газової фази з плазмової активацією процесу (Plasma-enhanced chemical vapor deposition)

ВЧ – Високочастотний

ФЧЕ – Фоточутливий елемент

ПНХТ – Прилад для спостереження характеристик транзисторів (прибор для наблюдения характеристик транзисторов)

ALD - Атомно шарове напорошення за умов надвисокого вакууму  
(Atomic layer deposition)

RTA - Швидкий термічний відпал (Rapid thermal annealing)

КФЛ - Контактна фотолітографія

КП - Контактна площадка

ТКР – Температурний коефіцієнт розширення

ICP – Індуктивно-пов’язана плазма

TOF - Time-of-Flight

НВО – Науково-виробниче об’єднання

## ВСТУП

В середині і наприкінці 1950-х років було виявлено, що InSb має найменшу ширину забороненої зони серед відомих в той час напівпровідників і перспективність його застосування в якості детектора для середньохвильової області ІЧ-діапазону довжин хвиль стала очевидною. Величина забороненої зони InSb не є повністю узгодженою із спектральним діапазоном 3-5 мкм при високих робочих температурах, тому кращі характеристики можуть бути отримані при використанні матеріалу  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . InAs подібний InSb, але має велику ширину забороненої зони. тому на основі цього матеріалу були виготовлені фотовольтаїчні і фотопровідні детектори з граничною довжиною хвилі 3-4 мкм. Детектори на основі антимоніду індію широко використовувалися в високоякісних системах детектування протягом п'яти десятиліть. Фотодіоди на основі InSb більше 50 років застосовувалися в оборонній промисловості. Можливо, найвідомішою (і найбільш успішною) з цих систем була система наведення на повітряні цілі Sidewinder для ракет повітря-повітря. Технології виробництва InSb добре вивчені, а винахід ПЗЗ і ПЗІ приладів збільшив інтерес до цих напівпровідників.

## 1. ДЕТЕКТОРИ НА ОСНОВІ INSB

Використання тепловізійної техніки для спеціальних приладів зумовлено їх здатністю вирізняти об'єкти з підвищеною температурою на фоні оточуючого середовища (температурний контраст) в умовах значної віддаленості об'єкта незалежно від рівня природної освітленості, що дозволяє використовувати їх цілодобово та при наявності світлових завад (зниження прозорості атмосфери від дощу, пилу, тощо). Враховуючи властивість атмосфери що до пропускання електромагнітних хвиль в залежності від їх довжини ( атмосферні вікна):

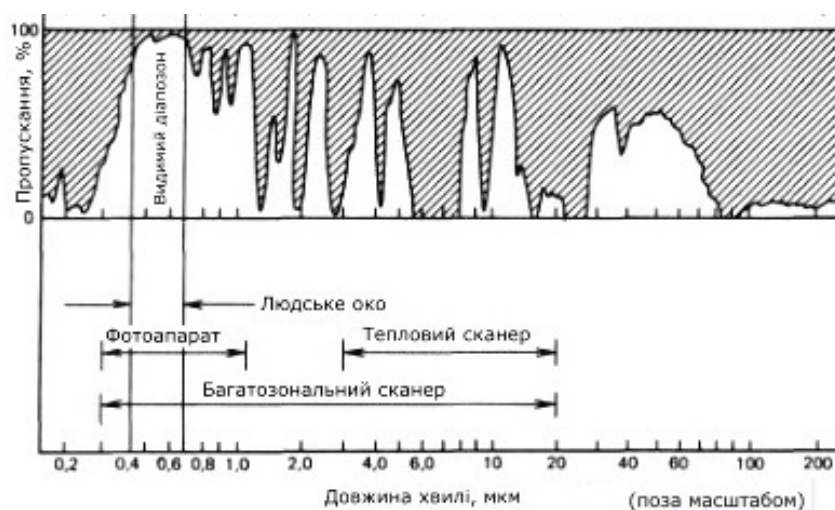


Рисунок 1.1. - Атмосферні вікна для електромагнітних хвиль різної довжини. [1]

можна визначитись з оптимальними діапазонами чутливості для датчиків тепловізійної техніки спеціального призначення 0,7 – 1,5 мкм, 2,5 - 5мкм, 7 - 14мкм, 20 – 80мкм (рис. 1.1).

Скориставшись законом зміщення Віна, що пов'язує довжину хвилі випромінювання з максимальною інтенсивністю та температуру випромінюючого об'єкту:

$$\lambda = b/T ,$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі електромагнітного випромінювання, м;

$b$  – постійна Віна ( 0,002898, м×K);



Т - температура, К

отримаємо діапазони температур з максимальною інтенсивністю випромінювання нагрітих об'єктів для вікон прозорості атмосфери:  $(4140 - 1932)^\circ\text{K}$ ,  $(1159,9 - 579,6)^\circ\text{K}$ ,  $(414 - 207)^\circ\text{K}$ .

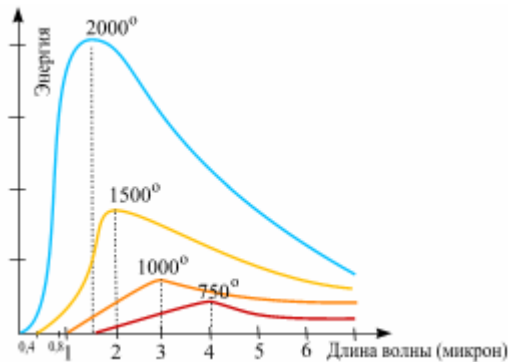


Рисунок 1.2. Зв'язок довжин хвиль випромінювання нагрітих об'єктів з температурою з максимальної інтенсивності випромінювання.

Виходячи з рис. 1.2., для вирішення працюючої техніки на фоні навколишнього середовища, найбільш оптимальним може служити діапазон чутливості телевізійної техніки 2,5 – 5,0 мкм.

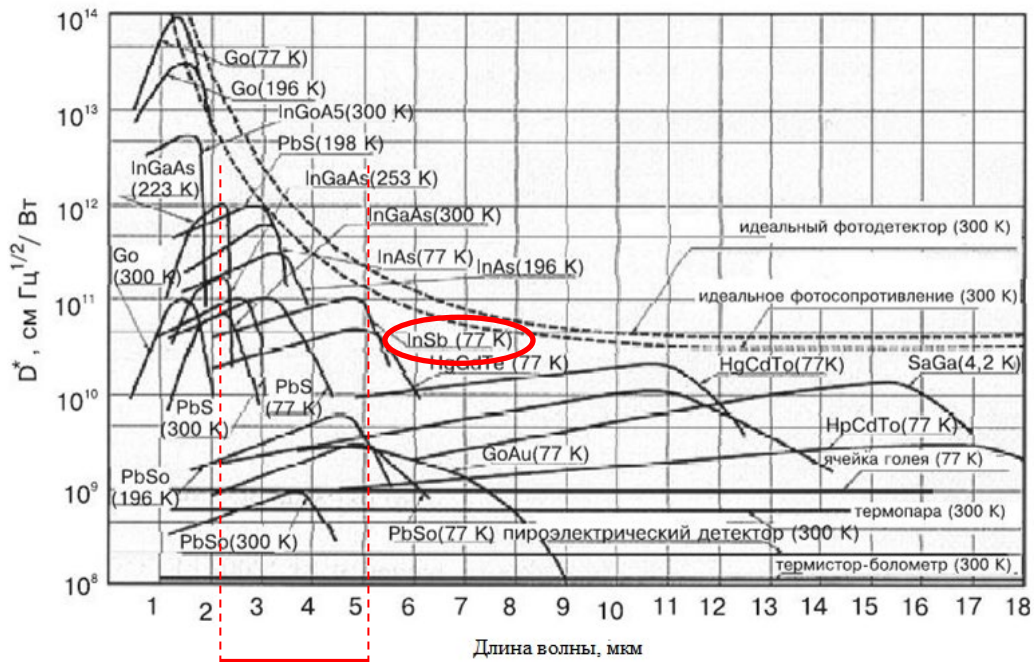


Рисунок 1.3. - Спектральна залежність виявляючої здатності фотоприймачів на основі різних напівпровідникових матеріалів. [1]

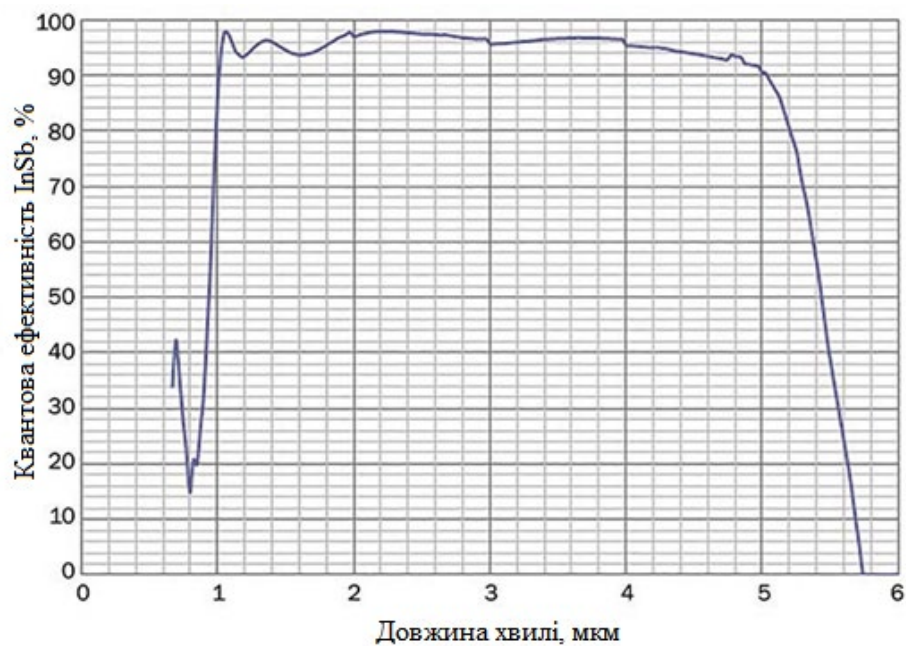


Рисунок 1.4. - Спектральна залежність виявляючої здатності фотоприймачів на основі InSb.

Виходячи з аналізу рис. 3 та рис.4 найбільш відповідним матеріалом для вирішення поставленої задачі є монокристалічний InSb, до того ж технологія отримання монокристалічних платівок з цього матеріалу на сучасному етапі найбільш опрацьована в порівнянні з найближчим конкурентом по властивостям – КРТ (Cd,Hg,Te).

Переважає застосування таких інфрачервоних систем в військовій області – це приціли, головки самонаведення ракет, системи тепlopеленгації, пошуку і супроводу цілі.

Таблиця 1.1. Фізичні властивості InSb:

Параметр	Температура, К	Значення
Температура плавлення, К		803
Постійна ґратки, нм	300	0,64787
Коефіцієнт лінійного розширення, $10^{-6}, K^{-1}$	300	5,04

Продовження таблиці 1.1

Параметр	Температура, К	Значення
Ширина забороненої зони, eV	4,2	0,2357
	80	0,228
	300	0,180
Ефективна маса електронів, $m_e/m_0$	4,2	0,0145
легких дірок, $m_{lh}/m_0$	4,2	0,0149
важких дірок, $m_{hh}/m_0$	4,2	0,41
Рухливість, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$		
	77	$10^6$
		$8 \cdot 10^4$
	300	$1 \cdot 10^4$
		800
Власна концентрація, $\text{см}^{-3}$	77	$2,6 \cdot 10^9$
	300	$1,9 \cdot 10^{16}$
Діелектрична проникність		
		17,9
		16,8
Показник заломлення		3,96

Останні досягнення в технології детекторів інфрачервоного випромінювання, головним чином, мали відношення до розробок великих матриць фокальної площини з електронним скануванням (МФП). В гібридних МФП частіше використовуються фотодіоди через їх мале розсіювання електричної потужності, високий імпеданс, який узгоджений безпосередньо з вхідним каскадом кремнієвого ПЗЗ, і менш суворих вимог до шумів приладів і ланцюгів зчитування.

Фотодіоди на основі InSb зазвичай виготовляються за допомогою дифузії домішки, іонного легування, рідиннофазної епітаксії або молекулярно-променевої епітаксії.

Спочатку р-n переходи в InSb формували за допомогою дифузії Zn або Cd у підкладці n-типу з об'ємною концентрацією донорів в діапазоні  $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при 77К. Однак, Zn та Cd пористу поверхню, яку складно видалити. Для вирішення цієї проблеми можна використовувати імплантацію іонів Be та Mg при створенні високоякісних р-n-переходів.

Суттєві переваги фотодіодів на основі InSb у порівнянні з фотодіодами на основі сполуки  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  є:

- більш висока стабільність;
- технологічність виготовлення;
- висока структурна досконалість монокристалічного матеріалу.

Хоча InSb фотодіоди виготовляються впродовж багатьох років, проте проблема вдосконалення основних технічних параметрів і характеристик залишається актуальною. Крім того, історично склалось так, що в кінці 50-х років минулого століття військове застосування охолоджуваних сенсорів ІЧ-випромінювання на основі InSb спонукало розробку і виготовлення фотоприймачів спочатку у фоторезистивному, а пізніше у фотодіодному варіанті. Прикладом такого застосування було переоснащення головок самонаведення ракет Sidewinder типу «повітря-повітря». До сьогодні охолоджувані InSb фотодіоди та їх багатоеlementні фокальні матриці використовуються в головках самонаведення ракет типу «земля-повітря», переносних зенітно-ракетних комплексів. Крім того, є повідомлення про розробку InSb фотодіодів, здатних працювати при кімнатній температурі, що відкриває перспективу їх використання в оптоелектронних газоаналізаторах, найбільш інтенсивні смуги поглинання яких знаходяться у спектральному діапазоні 2–5 мкм. Актуальною задачею є використання InSb фотоприймачів у тепловізійній апаратурі високої роздільної здатності для ранньої діагностики онкологічних захворювань. Слід зауважити, що до кінця 80-х років минулого століття основним методом виготовлення InSb фотодіодів був дифузійний. З розвитком методу іонної імплантації він стає домінуючим,

особливо у технології виготовлення багатоелементних лінійок і фокальних матриць.

Фотовольтаїчні детектори на основі InSb широко використовуються для наземної інфрачервоної астрономії, а також для космічної астрономії (наприклад, у космічних інфрачервоних телескопах, таких як SIRTf (Space Infrared Telescope Facility)). Такі прилади, які застосовуються в астрофізиці, часто працюють при температурі 4-7 К з резистивним або ємнісним трансімпедансним підсилювачем. Це необхідно для зменшення шумів. При такій низькій температурі опір фотодіоду на основі InSb настільки високий, що тепловим шумом детектору можна знехтувати, а домінують шуми опору зворотного зв'язку або вхідного підсилювача. У зв'язку з тим, що такі шуми залежать від ємності детектору і вхідного кола, зменшення цієї ємності стає важливим завданням. Довгохвильова квантова ефективність описаних вище фотодіодів на основі InSb, оптимізованих для роботи при 60-80 К, зменшується при зниженні температури через зменшення часу життя неосновних носіїв заряду в n-області. Таким чином, при оптимізації приладів для низькотемпературного застосування необхідно прагнути до зменшення ємності детектору при збереженні якомога найбільшої квантової ефективності. Зменшення концентрації легуючої домішки в n-області до приблизно  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ , а також деякі інші, менш істотні, зміни технологічних процесів забезпечують зменшення ємності при мінімальному зменшенні значень часу життя носіїв. При такому підході дещо зменшується добуток  $R_0A$  (добуток диференціального опору фотодіода при нульовій напрузі зміщення на активну площу), але він зростає за експоненціальною залежністю до тих пір, доки внесок опору детектора в шуми незначний.

Фотодіоди на основі InSb можуть працювати при робочих температурах, більших за 77 К. Але в цій температурній області зменшується добуток  $R_0A$ . При 120 К за малих зворотних зміщень можна досягти значення  $R_0A = 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Квантова ефективність фотодіодів на основі InSb, оптимізованих для даного температурного діапазону залишається незмінною

до 160 K (рис. 1.5.). Оптимізація за допомогою збільшення рівня легування дозволяє зберегти чутливість фотодетекторів при підвищенні робочої температури.

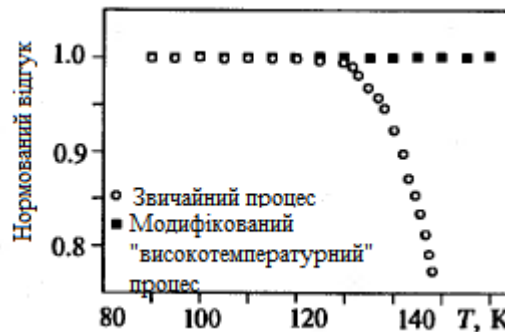


Рисунок 1.5. - Нормований відгук фотодіоду на основі InSb в області підвищених температур [1].

### 1.1. Нерівноважні фотодіоди на основі InSb

Головним недоліком інфрачервоних детекторів є необхідність їх охолодження для зменшення шумів, пов'язаних з тепловою генерацією вільних зарядів. Але є метод підвищення робочої температури детекторів, заснований на використанні нерівноважного режиму роботи. Ця концепція дозволяє пригнічувати Оже-процеси шляхом зменшення концентрації вільних носіїв заряду нижче рівноважного значення.

Нерівноважні прилади створюються на основі близького до власного вузькозонного епітаксialного шару, розташованого між двома більш широкозонними шарами або між широкозонним та сильнолегованим шаром. В якості прикладу можна привести наступні структури:  $p\text{-}\pi\text{-}n$ ,  $p\text{-}\pi\text{-}n^+$ ,  $p\text{-}v\text{-}n$ , де підкреслений символ значить широку заборонену зону, символ з «<sup>+</sup>» вказує на високу концентрацію легуючої домішки в напівпровіднику ( $>10^{17} \text{ см}^{-3}$ ),  $\pi$  – слабологований (близький до власного) шар p-типу,  $v$  – слабологований (близький до власного) шар n-типу. Такі прилади мають один p-n-перехід, який забезпечує екстракцію неосновних носіїв при зворотному зміщенні. Інший, ізотипний перехід перешкоджає підходу неосновних носіїв, запобігаючи їх інжекції в  $v$ - або  $\pi$ -шари.

Розглянемо, наприклад, структуру р-п-п (рис. 1.6). І р-, і п-області прозорі для фотонів з енергіями, які близькі або дещо перевищують ширину забороненої зони в п-області, тому поверхневі шари можуть виконувати роль вікон. В рівновазі концентрації дірок і електронів у п-області  $p_0$  і  $n_0$ , відповідно, близькі до власної концентрації  $n_i$  ( $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) (рис. 1.6, в).

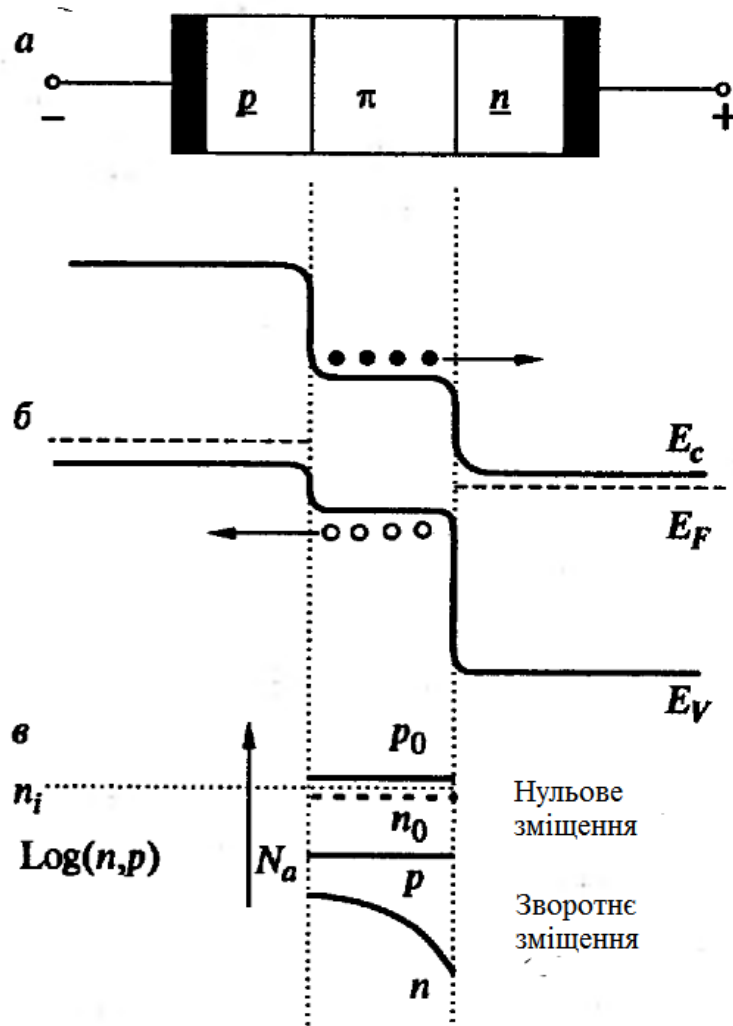


Рисунок 1.6. - Схематичний рисунок фотодіоду на основі р-п-п гетероструктури з екстракцією: багатошарова структура (а), краї енергетичних зон при зворотному зміщенні (б) і концентрації носіїв у р-області. [1]

Навіть при нульовому зміщенні зображена на рис 1.6 структура приладу має дві важливих для створення інфрачервоних детекторів переваги перед гомопереходом:

- генераційні шуми зумовлені тільки активним об'ємом (широкозонні області, в яких дуже малі швидкості теплової генерації, ізолюють активну область від носіїв, які генеруються у контактах);
- можливість оптимізації характеристик приладу (збільшення часу життя і зменшення шумів) шляхом зміни рівня легування і типу напівпровідника в активній області.

Однак, при подачі на детектор зворотного зміщення очікуються більш значні покращення характеристик детектору через такі процеси:

- на  $p$ - $\pi$ - та  $\pi$ - $p$ -переходах відбувається ексклюзія і екстракція неосновних носіїв заряду відповідно, що призводить до зменшення концентрації носіїв обох типів в активній області (концентрація неосновних носіїв (електронів) зменшується на декілька порядків, а концентрація основних носіїв (дірок) – точно до рівня концентрації легуючої домішки), як показано на рис 1.6, (в);
- в результаті цих процесів зменшується теплова генерація, у тому числі і Оже-генерація, і струм насичення ( $J_s$ ) виявляється меншим, ніж можна було б припустити виходячи з значення опору при нульовому зміщенні ( $R_0$ ), тобто  $J_s < kT/R_0$ , і з'являється передбачена область від'ємної провідності.

## 1.2. Експериментальні дослідження ВАХ

Типову ВАХ InSb фотодіода в лінійних координатах показано на рис. 1.7. Прямі та зворотні ВАХ фотодіода у логарифмічних координатах показано на рис. 1.8. Коефіцієнт неідеальності ВАХ при температурі 77 К змінюється у межах 1,5–2,0, що вказує на порівняний внесок або перевищення рекомбінаційного струму над дифузійним. У цьому випадку пряме розділення дифузійного та рекомбінаційного струму неможливе. Їх парціальний внесок у загальний струм можна оцінити з розрахунків, використовуючи відповідні моделі  $p$ - $n$ -переходу. Вказані значення



коефіцієнта неідеальності є типовими для InSb фотодіодів незалежно від технології їх виготовлення.

Додаткові дані для ідентифікації дифузійного та генераційно-рекомбінаційного струмів можна отримати з дослідження температурних залежностей, причому для надійної ідентифікації ВАХ необхідно вимірювати у якомога ширшому температурному діапазоні. Температурна залежність дифузійного струму на прямій і зворотній ВАХ при постійному зміщенні має експоненціальний характер, причому  $I_D \sim n_i^2$ , тоді як  $I_{GR} \sim n_i$ , де  $I_D$  – дифузійний, а  $I_{GR}$  – генераційно-рекомбінаційний струм у плавному  $p$ - $n$ -переході. Слід звернути увагу, що при відносно невеликих зворотних зміщеннях на ВАХ спостерігається ділянка так званого “м’якого” пробію (рис. 1.7., рис. 1.8.), яку не можна пояснити описаними вище моделями протікання струму в однорідному  $p$ - $n$ -переході.

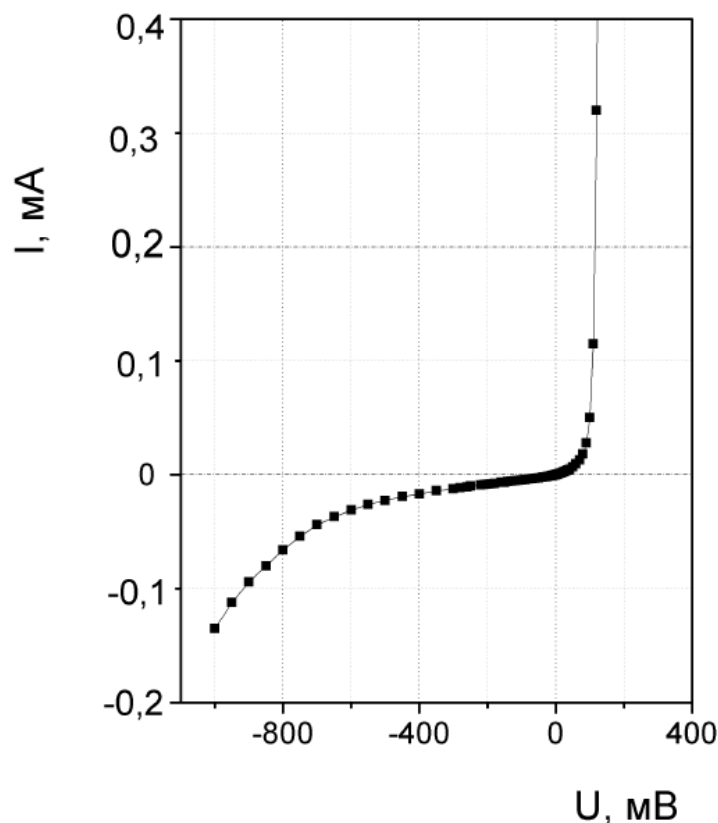


Рисунок 1.7. - Типова ВАХ дифузійного InSb фотодіода при 77 К. [13]

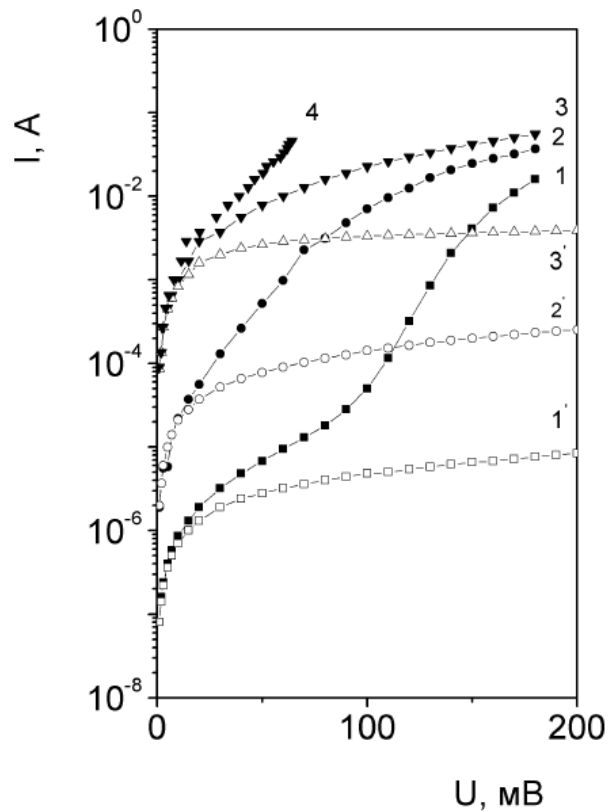


Рисунок 1.8. - Прямі (закриті точки) та зворотні (відкриті точки) ВАХ при температурі, К: 1, 1' – 77; 2, 2' – 116; 3, 3' – 156. 4 – пряма ВАХ з урахуванням впливу послідовного опору. [13]

### Висновки до розділу:

Для вирішення працюючої техніки на фоні навколишнього середовища, найбільш оптимальним може служити діапазон чутливості телевізійної техніки 2,5 – 5,0 мкм. Найбільш відповідним матеріалом для вирішення поставленої задачі є монокристалічний InSb, до того ж технологія отримання монокристалічних платівок з цього матеріалу на сучасному етапі найбільш опрацьована в порівнянні з найближчим конкурентом по властивостям – КРТ (Cd,Hg,Te).

## 2. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОТОДІОДІВ

В історичному аспекті дифузійний спосіб виготовлення InSb фотодіодів був домінуючим, починаючи з кінця 50-х років минулого століття. Ситуація змінилась з появою роботи [4], де повідомлялось про виготовлення фотодіодів методом іонної імплантації берилію та магнію в n-InSb. Основні технічні параметри імплантаційних фотодіодів було порівняно з дифузійними. Після чого почалося широке використання іонної імплантації для виготовлення InSb фотодіодів. Потрібно підкреслити, що іонна імплантація берилію вимагає високих технологій, спеціально обладнаних приміщень та дотримання жорстких вимог техніки безпеки, оскільки берилій є сильно токсичною речовиною. У Китаї, Ірані, Туреччині та інших державах, які впродовж останніх десятиліть створюють власний технологічний цикл виробництва InSb фотодіодів та фокальних матриць на їх основі, дифузійний та імплантаційний способи знаходяться у паритетному співвідношенні. Цей факт пов'язаний не в останню чергу з тим, що отримані у 60-х роках дифузійним способом InSb фотодіоди мали технічні параметри, які були не гірші, ніж у фотодіодів, виготовлених пізніше методом іонної імплантації. Зокрема, у цих фотодіодах було досягнуте дифузійне обмеження темнового струму і теплового шуму Джонса–Найквіста, тоді як у фотодіодах, виготовлених за технологією іонної імплантації, переважав генераційно-рекомбінаційний механізм проходження струму і дробовий шум. Суттєвою перевагою дифузійної технології є можливість виготовлення переходів з глибиною залягання значно більшою ніж 1 мкм, характерною для методу іонної імплантації. Це дозволяє збільшити товщину фокальних матриць, які гібридизуються з кремнієвими системами зчитування, що підвищує їх механічну міцність, зменшує процент відбракованої продукції і збільшує ресурс роботи. У симетрично легованих дифузійних переходах фоточутливість визначає як  $p$ -, так і  $n$ -область переходу, тоді як у

виготовлених методом імплантації – переважно *n*-область. Дифузійний спосіб виготовлення фотодіодів дозволяє реалізовувати технологічний процес на групі підкладок InSb одночасно, а іонної імплантації – лише на одній підкладці. Важливою перевагою дифузійного способу є також можливість розділення електричної межі *p-n* переходу з металургійною шляхом розгонки легуючої домішки, що покращує якість переходу. При дифузійному способі виготовлення фотодіоди не потребують додаткових термовідпалів. У разі іонної імплантації берилію процес виведення електричної межі переходу із зони радіаційних дефектів значно утруднений зв'язком профілю легуючої домішки берилію з профілем радіаційних дефектів. Крім того, використання дорогого технологічного обладнання у сукупності з жорсткими вимогами до технічної безпеки проведення робіт з берилієм суттєво впливає на вартість кінцевого виробу. Тому дифузійний спосіб виготовлення InSb фотодіодів залишається конкурентноздатним відносно іонно-імплантаційного. Важливою проблемою у виготовленні низькофонових InSb фотодіодів є присутність надлишкових темнових струмів, які перевищують генераційно-рекомбінаційний струм в області просторового заряду (ОПЗ). Як правило, надлишкові струми мають об'ємну та поверхневу складову і зумовлюють шум  $1/f$ -типу, що зменшує виявлювальну здатність фотодіодів. Актуальним залишається аналіз можливих причин виникнення тунельних струмів у фотодіодах, виготовлених дифузійним способом.

## **2.1. Прогнозування діапазону зупинки іонів при імплантації в InSb**

Взаємодія імплантованих іонів з атомами в підкладці є складною. При проходженні іона крізь поверхню відбуваються кулонівські зіткнення та електронно-обмінні і кореляційні взаємодії. Для будь-якого фіксованого набору параметрів імплантації розподіл імплантованих іонів буде статистичним поширенням навколо середнього значення. Форма цього розподілу схожа на гаусів розподіл, але з асиметрією і ексцесом.

Джеймс Ф. Зіглер розробив програмне забезпечення, яке називається SRIM (The Stopping Range of Ions in Matter). SRIM - це набір програмних пакетів, які намагаються передбачити діапазон зупинки будь-якого іона в будь-якому матеріалі, використовуючи алгоритм Монте-Карло. Розрахунки, проведені цим програмним забезпеченням, статистично засновані на оптимізації швидкості, і використовують основні теорії в поєднанні з відповідними параметрами для відповідності експериментальних даних, якщо вони є. Це найбільш широко використовуваний інструмент моделювання для іонної імплантації. Багатоелементні матеріали (такі як InSb) розглядаються як суміш його складових атомів, а не як молекулярна або кристалічна структура. Деякі багатоелементні матеріали, такі як SiO<sub>2</sub>, існують у базі даних SRIM; InSb не є одним з цих матеріалів.

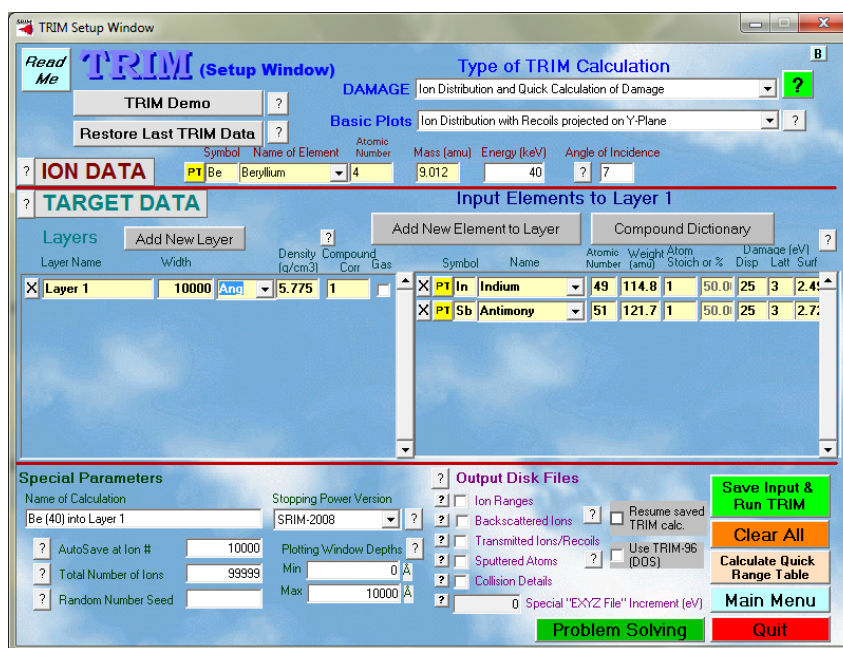


Рисунок 2.1. - Інтерфейс вхідних параметрів для TRIM, програмний пакет в рамках SRIM, що використовується для розрахунків іонної імплантації.

Вхідні параметри включають елемент, який імплантується, його енергію, матеріал(и) підкладки, кут підкладки (градуси від нормального падіння до пучка) і щільність підкладки.

Елемент імплантату, який нас цікавить, - це Be (рис. 2.2), домішка *p*-типу в InSb. Be є хорошим імплантатом, оскільки атом має малу масу. Іонна імплантація призводить до пошкодження структури решітки пластин, що негативно впливає на електричні характеристики; InSb особливо сприйнятливий до пошкодження імплантації, оскільки він є м'яким матеріалом; твердість Кноор для InSb становить 220 кг/мм<sup>2</sup> порівняно з 1150 кг/мм<sup>2</sup> для Si. Щоб мінімізувати це пошкодження, краще використовувати атоми легуючих домішок з малою масою.

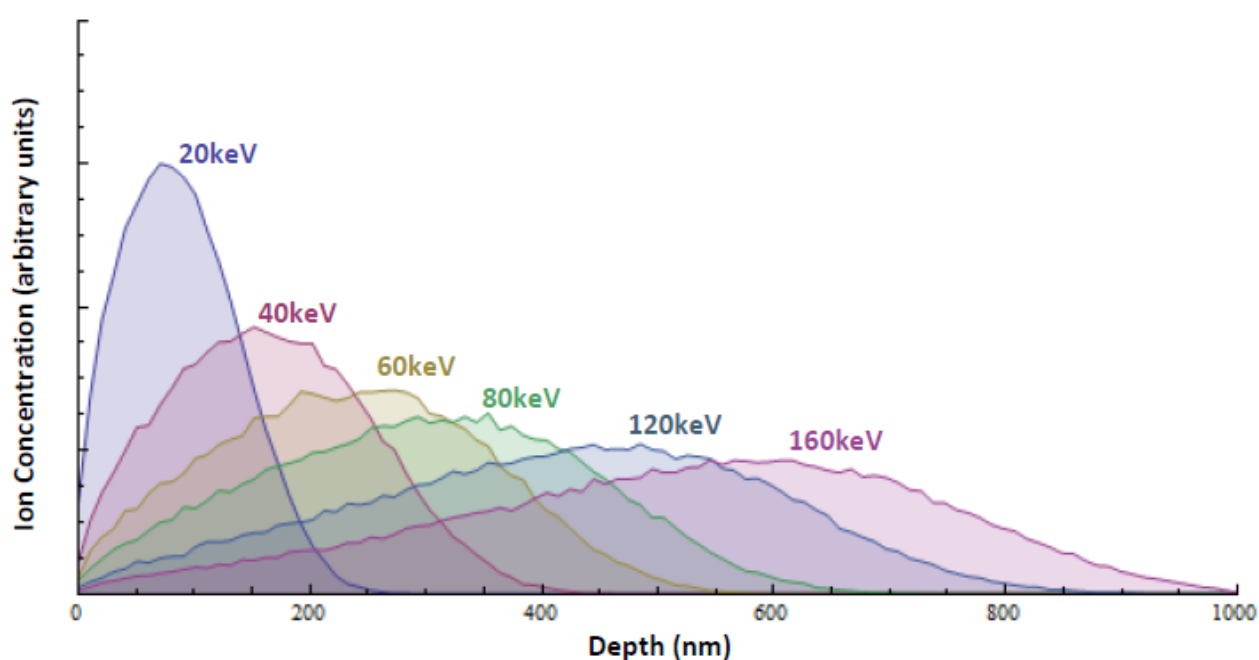


Рисунок 2.2. - Розраховані за допомогою програми TRIM профілі розподілу Be у підкладці з InSb

## **2.2. Вимірювання профілю розподілу Be, імплантованого InSb.**

### **Масс-спектрометрія вторинних іонів (SIMS)**

У SIMS використовується бомбардування іонів для розпилення поверхні зразка. Оскільки поверхня розпилюється, вибиваються вторинні іони легуючої домішки, які збираються через мас-спектрометр для визначення концентрації як функції від глибини.

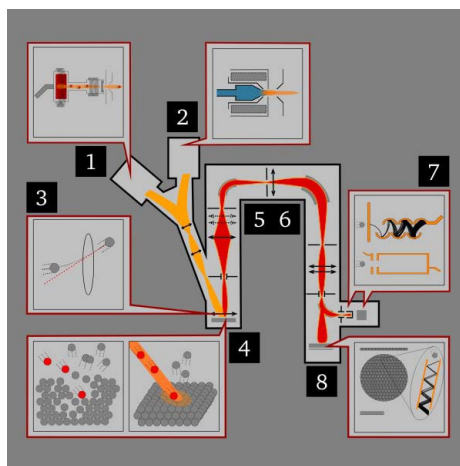


Рисунок 2.3. - Схема загального інструменту SIMS [18].

Загальна схема інструменту SIMS зображена на рисунку 2.3. Іони для бомбардування постачаються іонною пушкою (1 або 2). Найпоширенішим способом подачі іонів є електронна іонізація газів, таких як Ar і O. Хоча технічно будь-який іон може бути використаний для цієї техніки, певні іони будуть працювати краще для конкретних вимірювань. Be є електропозитивним елементом, тобто Be може втратити електрон і утворити позитивний іон. Для електропозитивних елементів встановлено, що кисень забезпечує найбільшу ймовірність вторинної іонізації вибитих атомів. Це важливо, оскільки тільки іонізовані атоми можуть бути прискорені від зразка і виміряні на виході. Через це джерело іонів кисню забезпечить найкращу чутливість для виявлення Be. Іони кисню прискорюються від джерела і фокусуються на підкладці (3 і 4). Атоми з підкладки розпилюються і деякі з них іонізуються. Потім іонізовані атоми прискорюються в сторону іонних лінз. Ці лінзи фокусують вибиті атоми в пучок, який потім направляється до мас-спектрометру, щоб відокремити іони Be від іонів In та Sb. Відокремлені іони Be потім збирають або електронним помножувачем (7), чашкою Фарадея (7), або ПЗЗ екраном (8). Метод SIMS вимірює кількість іонів Be як функцію від часу в процесі розпилення. Коли вимірювання завершено, використовується профілометр для сканування розпиленого кратеру і

вимірювання його глибини. Потім кількість іонів на одиницю часу перетворюється на кількість іонів на одиницю товщини (глибини). Точне перетворення з часової області в товщину покладається на кілька умови:

- швидкість розпилення підкладки повинна бути постійною протягом усього процесу;
- розпилювана область повинна залишатися в тому самому точному місці;
- ймовірність іонізації легуючої домішки повинна залишатися постійною протягом усього процесу.

Якщо будь-яке з цих умови не буде виконуватись, то достовірність вимірюваного профілю буде низькою.

### **2.3. Постімплантаційний імпульсний фотонний відпал**

При малих і середніх дозах імплантації берилію (Be) переважними типами радіаційних дефектів в антимоніді індію є вакансії в індієвій підгратці V, і міжвузлові атоми індію А. Так як енергія утворення цих дефектів складає: для вакансій 1,2 еВ, міжвузлового індію - 0,8 еВ, а енергія міграції вакансій в антимоніді індію не перевищує 0,6 еВ і при цьому вона повинна істотно знижуватися при оптичному впливі, то імпульсний відпал квантами зі співмірною енергією може призводити як до утворення нових дефектів і релаксації взаємнопротилежних, так і до фотостимульованої дифузії дефектів. Для успішного відпалу необхідно забезпечити дві умови:

1. випромінювання має поглинатися на глибині імплантації. Для антимоніду індію довжина хвилі такого випромінювання лежить в межах 1,1 - 2мкм. Тому пропонується використовувати галогенні лампи, які мають досить широкий спектр. Для зниження термічного впливу на поверхню можна застосовувати кремнієвий фільтр, що відтинає короткохвильовий діапазон. Для запобігання створення нових дефектів необхідний вплив на антимонід індію квантами з енергією менше 1еВ. Крім того, для утруднення дифузії домішки в об'ємі



напівпровідника (що призведе до спотворення концентраційного профілю) термічний вплив має бути мінімальним і, отже, з одного боку, необхідно відсікти високоенергетичні кванти, а з іншого - вплив має бути імпульсним;

2. необхідно уникнути нагріву матеріалу що знаходиться глибше шару імплантації. Оскільки другу умову практично реалізувати неможливо, передбачається, що при впливі потужними короткими імпульсами, які викликають практично миттєве розігрівання імплантованого шару, при його охолодженні нагрів самої матриці в силу її масивності буде незначний. Після розсіювання виділеної енергії може слідувати наступний імпульс. Зроблено припущення, що сумарний імпульсний термічний вплив аналогічний постійному впливу тієї ж тривалості, хоча, звичайно, дифузія в періодичному квазістаціонарному процесі відрізняється від дифузії в ізотермічному процесі.

При імплантації домішки в напівпровідникові сполуки виникають радіаційні порушення, які були прораховані мною на прикладі антимоніду індію легованого іонами берилію з енергією від 40 до 100 кеВ. Розрахунки проводилися за методом рівняння переносу (рис. 2.4).

Приповерхнева область збагачується вакансіями обох типів при перевазі вакансій індію, в той час як, на глибині приблизно рівною імплантованому шару основним типом дефектів є впроваджені атоми матриці, де концентрація атомів індію превалює (рис.2.4). Як показали дослідження, берилій займає позиції заміщення індію під час іонної імплантації. Таким чином для відновлення структури матриці в процесі постімплантаційного відпалу необхідно усунути стехіометричні порушення по товщині шару, так як саме вони приводять до низького термо-ЕРС в імплантованих шарах, що є небажаним ефектом.

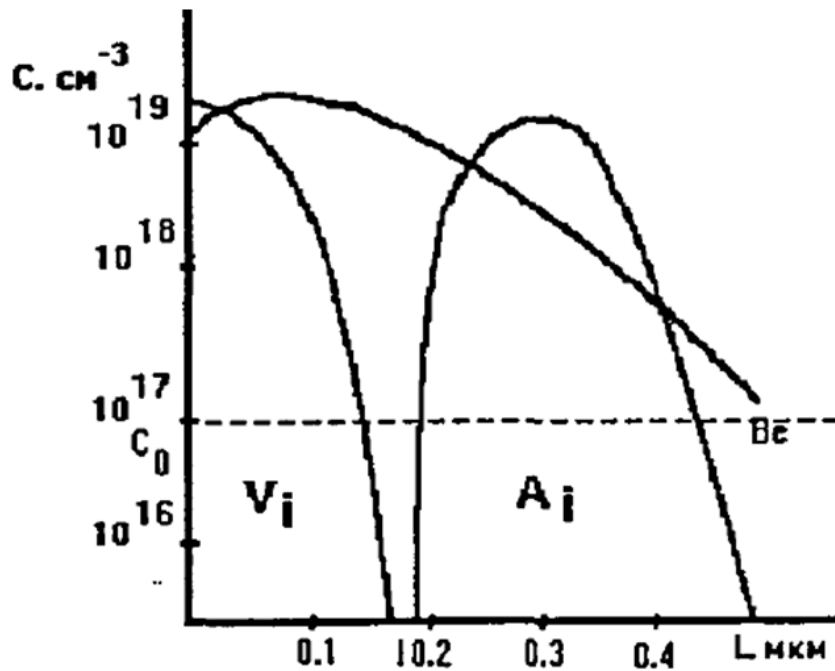
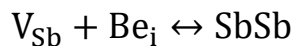


Рисунок 2.4. - Розподіл атомів Be і превалюючих радіаційних дефектів (вакансій In та міжвузловго In) після іонної імплантації. [13]



У той же час, розгляд квазіхімічних реакцій утворення точкових дефектів (2.1) показують, що при концентрації міжвузлових атомів більше  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  енергетично вигідно їх об'єднання з вакансіями, аж до температури плавлення антимоніду індію.

У припущенні, що термічному впливу піддається лише імплантований шар, аналітично вирішувалося дифузійне завдання, в результаті чого була визначена тривалість впливу, необхідна для зниження концентрацій надлишкових вакансій до  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  при температурі 530 К.

Було вивчено перерозподіл тепла в зразках під впливом імпульсів різної потужності і тривалості, побудовані і вивчені різницеві схеми для експериментів з одностороннім і двостороннім нагріванням зразків різних структур.

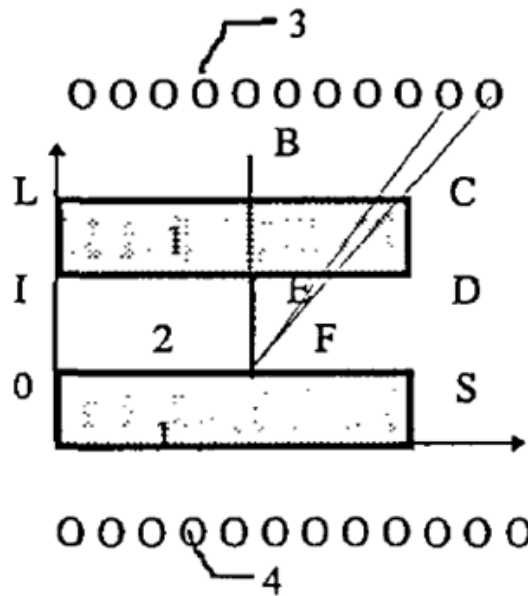


Рисунок 2.5. - Схема симетричного нагріву, де 1 - кремнієвий фільтр, 2- антимонід індію, 3 – верхня група ламп, 4 – нижня група ламп. [12]

В першу чергу була вивчена модель, яка застосовується у виробництві, симетричного опромінення зразка антимоніду індію, покритого з двох сторін однаковими по товщині пластинами кремнію. Була побудована математична модель з використанням симетрії зразків і квазіперіодичності відпалу. Кремній використовується для відсікання короткохвильового випромінювання з метою зниження ударного теплового навантаження на поверхню відпалюємого зразка. Очевидно, що такий режим відпалу не є оптимальним, оскільки термічному впливу піддається не тільки імплантований шар, але і тильна сторона зразка. Тому розглянута математична модель адекватна тришаровому зразку, який опромінюється з одного боку і складається з кремнієвого фільтра, шару антимоніду індію і підкладки.

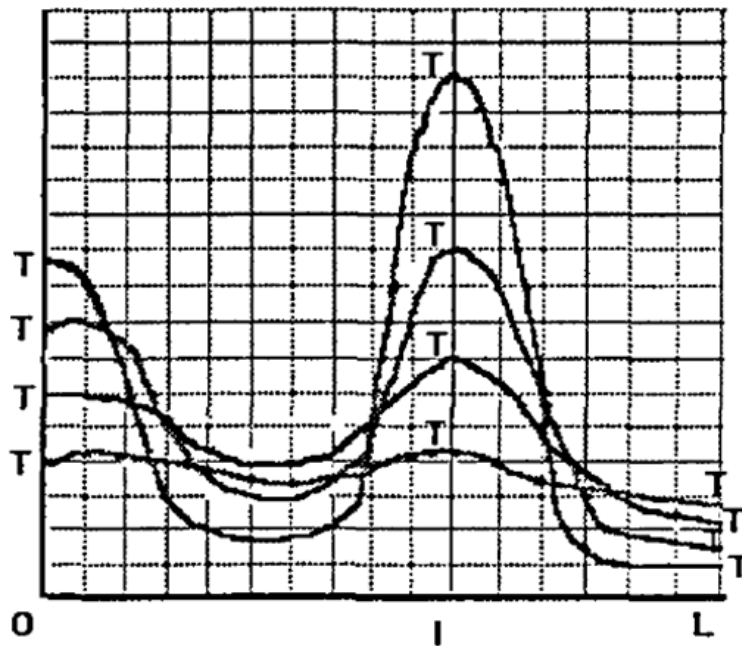


Рисунок 2.6. - Розподіл температури по глибині зразка після першого розігрівуючого імпульсу. [12]

При зіставленні рис. 2.4. і рис. 2.6. видно, що основна термічна дія доводиться на імплантовану область (I), в той час як інші області практично не нагріваються, що дуже важливо для збереження високих фізико-хімічних характеристик напівпровідникових структур. У процесі відпалу краї напівпровідника піддаються зайвому нагріванню, внаслідок чого пластини антимоніду індію плавляться по периметру і відбраковуюються.

У разі використання галогенних ламп, розрахункова температура потребує корегування з двох міркувань:

- час розігріву лампи близько  $5 \times 10^{-3}$  с, а отже пульс не буде прямокутної форми, як закладено в модель;
- за рахунок багаторазових відображень, частка поглиненої енергії буде дещо вищою закладеної в розрахунок.

Тому був введений поправочний коефіцієнт. Виявилося, що при тривалості роботи галогенних ламп, отриманої в результаті розрахунку, рекристалізації не спостерігалось. Експериментально було встановлено, що для врахування непрямокутних імпульсів і багатократності відображення

повинен бути введений коефіцієнт 0,87 у вихідний вираз поглинання енергії в антимоніді індію. Для перевірки адекватності моделі при температурах нижче температури плавлення антимоніду індію здійснена спроба безпосереднього вимірювання температури поверхні зразка з використанням хромель-алюмелевих термопар. Результати представлені на рисунку 2.5, який підтверджує адекватність запропонованих моделей і їх явну перевагу по відношенню до експериментального виміру температури.

В якості керуючих параметрів обрані потужність, тривалість і скважність періодично повторюваних імпульсів. Керування процесом відпалу, відповідно до результатів розрахунків по побудованим математичним моделям, дозволяє домогтися стійкого оптимального теплового режиму постімплантаційного відпалу зразків і, як наслідок, суттєво підвищити вихід придатної продукції (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

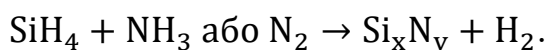
Види браку	Кількість браку, %	
	Серійний процес	Запропонований процес
Оплавлення	9	0
Окиснення	17	5
Термо-ЕРС	21	7
Всього	47	12

Відпал здійснюється серією рівних по потужності ( $q$ ), тривалості ( $\tau$ ) і скважності ( $\delta$ ) імпульсів; параметри яких ( $q$ ,  $\tau$ ,  $\delta$ ) підібрані таким чином, щоб температура в потрібних точках зразка ( $x$ ) була близька до оптимальної протягом усього процесу.

#### 2.4. Плівки нітриду кремнію, отримані методом PECVD

Плівки нітриду кремнію, отримані методом хімічного осадження з газової фази з плазмової активацією процесу (PECVD), використовуються в якості пасивуючого покриття при виготовленні кристалів датчиків.

Важливою перевагою способу формування плівки нітриду з плазмовою активацією процесу є те, що осадження матеріалу відбувається при температурах, значно менших, ніж в разі чисто термічних реакцій, для яких швидкість осадження більш висока. Для плівок нітриду кремнію важливий рівень залишкових напружень, що виникають при їх осадженні. Технологія використання цих плівок в багатошарових структурах мембран датчиків для захисту поверхні мембрани ставить високі вимоги до механічної міцності і адгезії плівки. Рівень залишкових напружень в плівках нітриду кремнію та діоксиду кремнію істотно залежить від умов отримання плівок - складу газової плазми, загального тиску в реакторі, параметрів плазми, температури підкладки. Внаслідок цього рекомендації для вибору режиму осадження в конкретному процесі можуть бути дані тільки на підставі досліджень, проведених з метою встановлення основних залежностей між режимами нанесення і характеристиками плівок. В ході роботи було досліджено зв'язок між параметрами процесу осадження плівок нітриду кремнію та діоксиду кремнію (швидкості потоку робочих газів, тиску, потужності ВЧ-генератора) і рівнем залишкових напруг, швидкістю осадження. Підбір параметрів процесу дозволяє досягти заданого рівня залишкових напружень в плівках нітриду кремнію та діоксиду кремнію. При отриманні плівок нітриду кремнію PECVD-методом зазвичай використовуються вихідні реагенти у вигляді силану і аміаку або азоту. Реакція протікає так:



Величина відношення витрати газів  $\text{NH}_3$  /  $\text{SiH}_4$  впливає на те, з яким елементом - кремнієм або азотом - виявляється переважно пов'язаний водень. Збільшення витрат  $\text{SiH}_4$  зміщує розподіл водню в сторону зв'язків Si - H. Збільшення витрат  $\text{NH}_3$  знижує швидкість осадження плівки і може спричинити погіршення рівномірності її товщини на пластинах через нестачу силану.

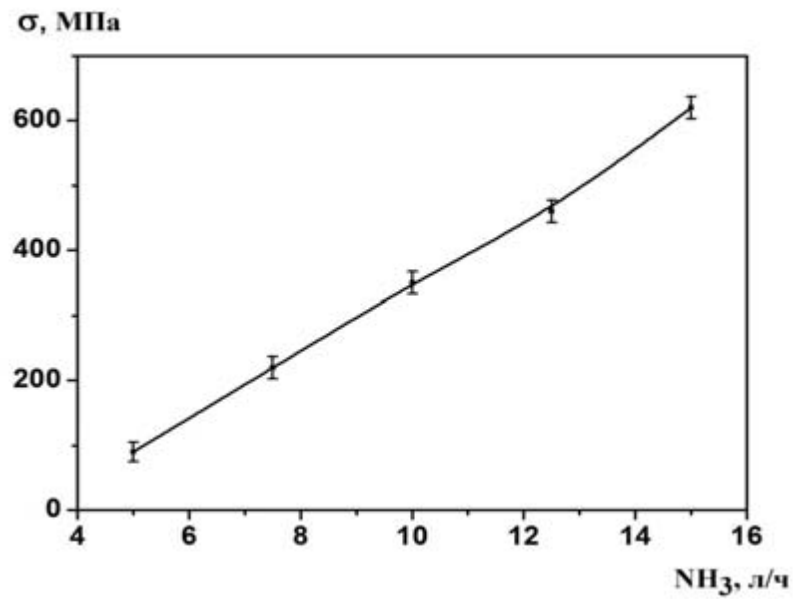


Рисунок 2.7. - Залежність рівня залишкових напружень в плівці нітриду кремнію, яка отримана PECVD – методом, від об'ємної витрати аміаку. [19]

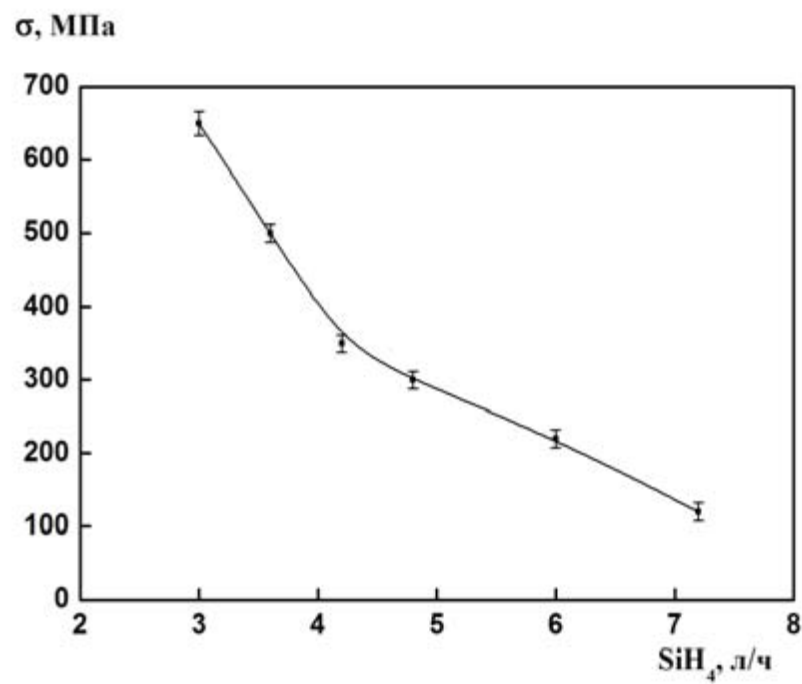


Рисунок 2.8. - Залежність рівня залишкових напружень в плівці нітриду кремнію від об'ємної витрати силану. [19]

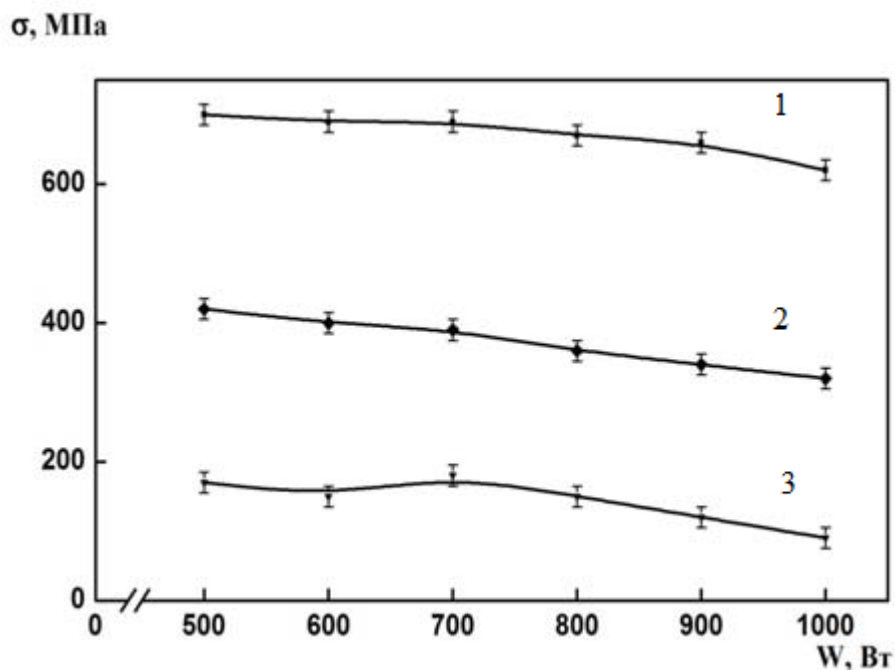


Рисунок 2.9. Залежність внутрішніх залишкових напружень в плівці нітриду кремнію від потужності ВЧ-генератору при різних співвідношеннях витрати газів  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{N}_2$ : 1 - 3,0/15/100; 2 – 4,8/15/100; 3- 7,2/15/100. [19]

Як видно з рис. 2.7, зі збільшенням об'ємної витрати аміаку рівень залишкових напружень збільшується. Однією з причин є збільшення вмісту азоту в сформованій плівці. Це є наслідком того, що існує зворотна залежність між об'ємною витратою  $\text{SiH}_4$  і  $\text{NH}_3$  і швидкістю осадження, так само як і рівнем залишкових напруг. В цьому випадку знизиться швидкість формування плівки. Збільшення швидкості потоку  $\text{NH}_3$  призводить до збільшення вмісту азоту в отриманій плівці і, як наслідок, збільшить неоднорідність матеріалу. Це призводить до збільшення рівня залишкових напружень в матеріалі.

При дослідженні впливу швидкості потоку газу  $\text{SiH}_4$ , швидкості потоків  $\text{NH}_3$  і  $\text{N}_2$  підтримувалися постійними (15 і 100 л/год відповідно), в той час як об'ємна витрата  $\text{SiH}_4$  змінювалась в межах від 3,0 до 7,2 л/год. При збільшенні об'ємної витрати силану рівень залишкових напружень зменшується. Причиною зниження залишкових напруг є поява надлишку



кремнію в плівці нітриду кремнію зі збільшенням об'ємної витрати силану. Рис. 2.8 відображає залежність рівня залишкових напруг від об'ємної витрати силану.

Оскільки всі реагенти знаходяться в газоподібному фазі, тиск є важливим фактором. В цьому експерименті тиск варіювалося від 60 до 120 Па, в той час як об'ємні витрати газів були постійними  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{N}_2 = 3,0/15/100$  (л/год), а потужність ВЧ-генератора становила 800 Вт. Збільшення тиску в реакційній камері призводить до збільшення процентного вмісту азоту в сформованому шарі, і, як наслідок, до збільшення залишкових напружень в плівці нітриду кремнію. На рис. 2.8 представлено залежність рівня залишкових напруг від ВЧ-потужності при різному співвідношенні витрати газів. Аналізувалися такі умови осадження:  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{N}_2 = 3/15/100$  (л/год);  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{N}_2 = 4,8/15/100$  (л/год);  $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3 / \text{N}_2 = 7,2/15/100$  (л/год), потужність генератора на високих частотах (400 кГц) варіювалася від 500 до 1000 Вт (рис. 2.9). При збільшенні ВЧ-потужності зменшуються залишкові напруги в плівці нітриду кремнію.

### **Висновки до розділу:**

У цьому розділі узагальнено літературні дані з технології InSb фотодіодів, виготовлених методом іонної імплантації берилію в підкладки n-InSb. Низька температура плавлення InSb (803 K), а також наявність певної критичної температури (593 K), при якій відбувається сублімація Sb з поверхні підкладки – накладають певні температурні обмеження на використання дифузійного способу виготовлення. Саме тому вирішено було використовувати метод іонної імплантації. Але при цьому способі виготовлення фотодіоди потребують додаткові термовідпали.

### 3. РОЗРОБКА ФОТОДІОДУ. ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ

#### 3.1. Вибір травника InSb для формування мезаструктури фоточутливого елементу.

Особливості конструкції та способу реалізації кристала фоточутливого елементу, як то:

- невелика глибина залягання р-п переходу (0,3-0,5 мкм.);
- необхідність проведення фотолітографічних процесів по рельєфу кристалу після формування меза області;
- металева комутація активних елементів конструкції по рельєфу кристалу,

накладають ряд вимог до вибору травника:

- невисока швидкість травлення (0,1 - 4,0 мкм./хв.) для високої відтворюваності процесу по глибині травлення ( $0,7 \pm 0,1$  мкм.);
- травник повинен бути поліруючим;
- невисока селективність травлення відносно типу провідності антимоніду індію;
- висока ізотропність (для формування пологого рельєфу по висоті травлюємого матеріалу);
- достатня селективність що до травлення фоторезистивної маски.

За аналізом науково-технічної літератури для експериментального опробування були обрані травники:

1.  $\text{HNO}_3:\text{HF}=1:1$ ;
2.  $\text{HNO}_3:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (40%)=1:3, де  $[\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}]$  або  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  - винна кислота];
3.  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (40%)= 5:3:3:4,6;
4.  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (40%)= 5:3:3:11;
5.  $\text{HF}48\% : (\text{COOH})_210\% : \text{H}_2\text{SO}_4 96\%: \text{H}_2\text{O}230\% = 4:1,5:4:0,3$ , де  $[\text{HOOC}-\text{COOH}]$  або  $(\text{COOH})_2$  - щавлева кислота];

6.  $\text{HNO}_3$  65% :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  48% :  $\text{HF}$  48% :  $\text{H}_2\text{O}$  = 2 : 1 : 1 : 10[CP4A];

7.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  30% :  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 25:1, де  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$ - лимонна кислота]

Порядок проведення експерименту.

Вихідні платівки:  $\text{InSb}$ ,  $n$ -типу провідності леговані  $\text{Te}$ ,  $n_e = (0,8 \div 2,0) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (111) при  $77^\circ\text{C}$  попередньо оброблені хіміко-механічним поліруванням обезжирювали триразовим кип'ятінням в ізопропиловому спирті та висушувались в потоці гарячого осушеного азоту ( $\text{N}_2$ ).

На платівки локально наносився хімічно стійкий лак, який механічно видалявся з платівок після процесу травлення.

Для платівок, які оброблялися в травниках №№ 4 та 7 попередньо страплювали власний окис в травнику  $\text{HF} 48\% : \text{H}_2\text{O} = 1:50$  120 сек, далі платівки відмивали в деіонізованій воді протягом 5 хв. та висушували на фільтрувальному папері.

В травники №№ 5 та 7 перекис азоту вводили безпосередньо перед травленням.

Травлення проводили при кімнатній температурі -  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Платівки вводились в травник, що постійно перемішувався за допомогою пінцету з фторопластовими наконечниками.

Після травлення платівки відмивали в деіонізованій воді протягом 5 хв. та висушували на фільтрувальному папері.

Глибину травлення вимірювали методом інтерферометрії на мікроскопі МІІІ-4.

Клин травлення (рис. 3.1) вираховували, попередньо вимірявши ширину зоні травлення вздовж маски хімічно стійкого лаку (в полі мікроскопа при збільшенні  $\times 200$ ) та глибини травлення.

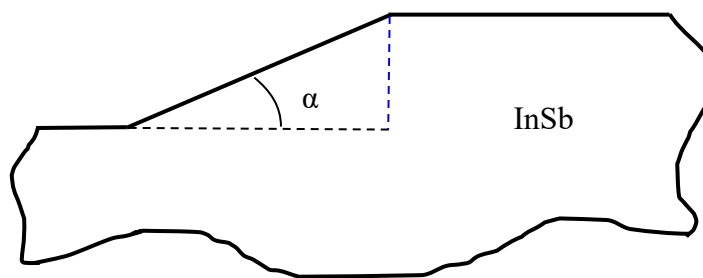


Рисунок 3.1. - Схематичне зображення перетину фрагмента кристалу після травлення мези.

Результати експерименту зведені до таблиці 3.1:

Таблиця 3.1

№ п.п.	Хімічний склад травника	Час травлення, (сек.)	Швидкість травлення, (мкм./хв.)	Якість протравленої поверхні	Клин травлення	Примітки
1	$\text{HNO}_3:\text{HF}=1:1$	5	60	дзеркальна	$18^\circ$	
2	$\text{HNO}_3:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40%)=1:3	120	1	Матова зі зміною кольору до темного		
3	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40%)= 5:3:3:4,6	60	3,3	дзеркальна з виявленням структурних дефектів кристалічної ґратки	$31^\circ$	Рис. 3.2
4	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40%)= 5:3:3:11	120	0,8	дзеркальна	$49^\circ$	Рис. 3.3
5	$\text{HF}48\%:(\text{COOH})_210\%:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}230\%=4:1,5:4:0,3$	60	3,6	дзеркальна	$45^\circ$	Рис. 3.4
6	$\text{HNO}_3$ 65%: $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 48% $\text{HF}$ 48%: $\text{H}_2\text{O}$ = 2 : 1 : 1 : 10	60	6,0	дзеркальна		
7	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 30% : $\text{H}_2\text{O}_2$ 30% = 25:1	3000	0,0333	Дзеркальна з виявленням структурних дефектів кристалічної ґратки	$10^\circ$	Рис. 3.5, Рис. 3.6, Рис. 3.7

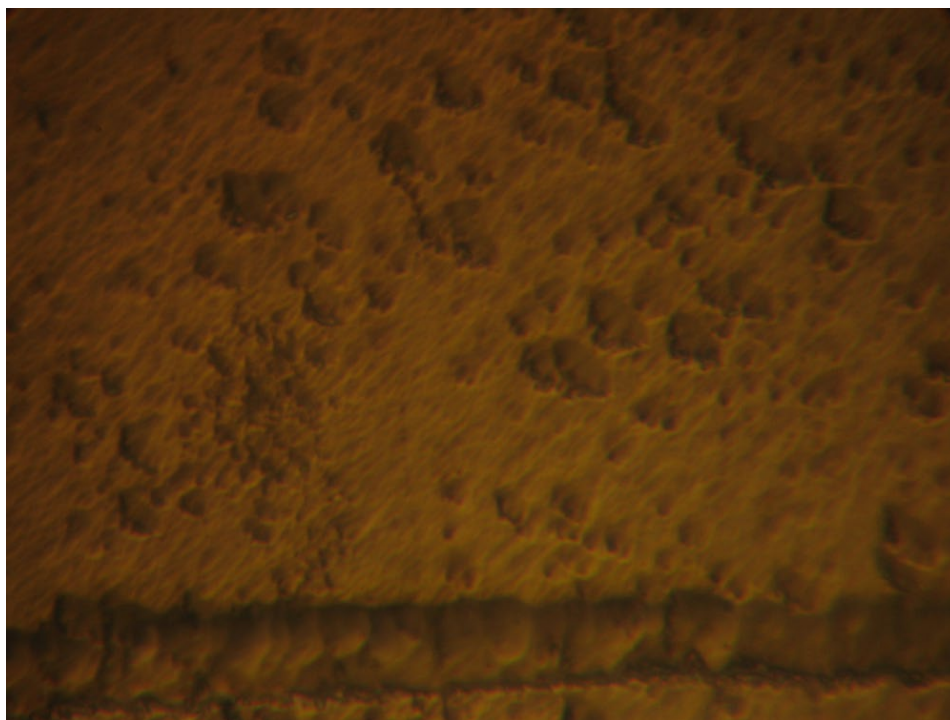


Рисунок 3.2. - Результат травлення по п.3 в полі мікроскопу при збільшенні  $\times 1000$ .

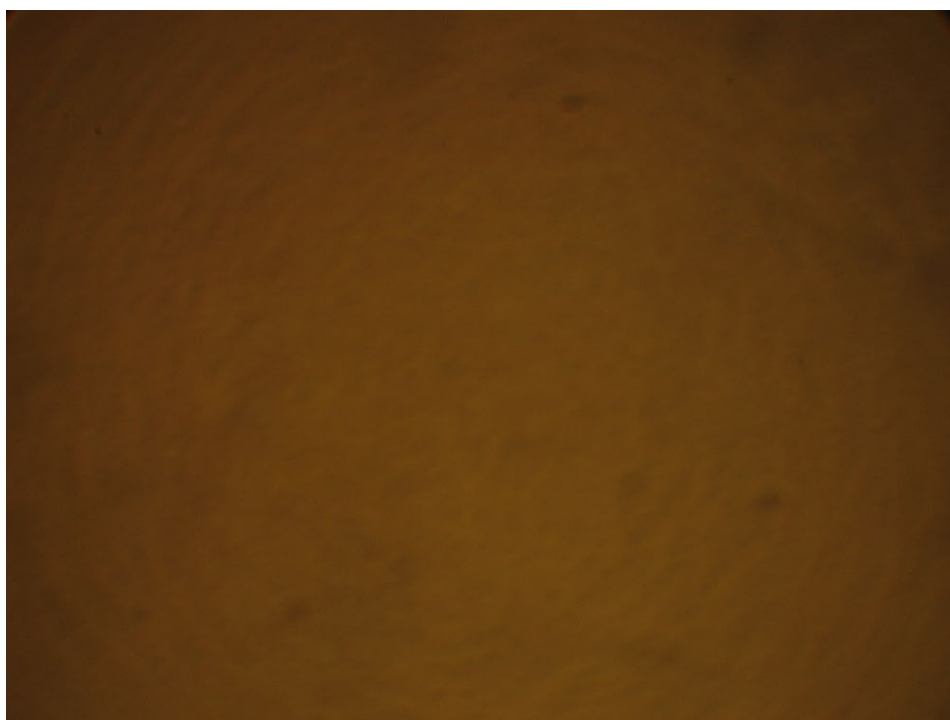


Рисунок 3.3. - Результат травлення по п.4 в полі мікроскопу при збільшенні  $\times 1000$ .

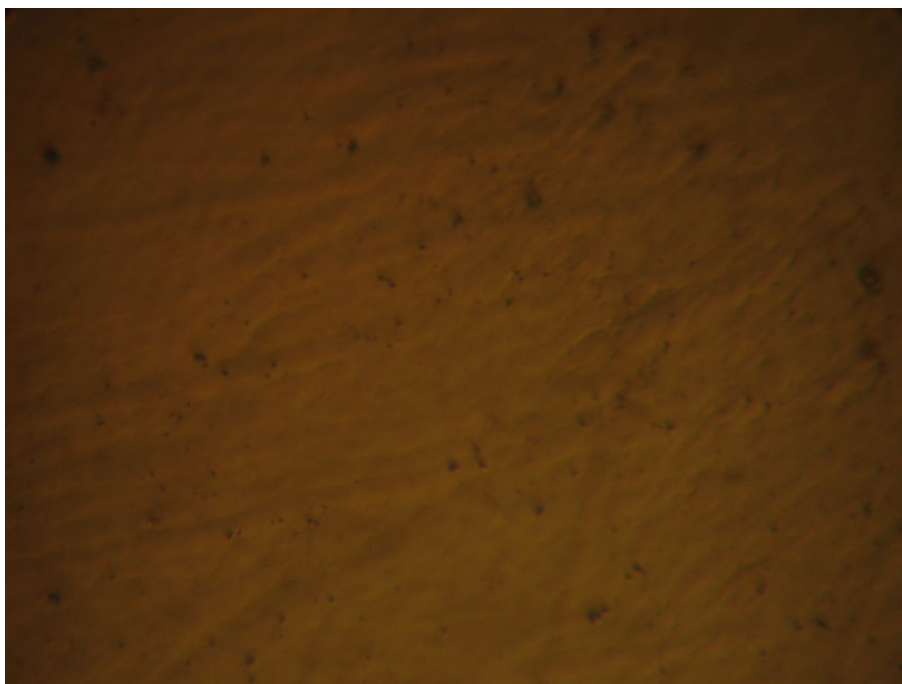


Рисунок 3.4. - Результат травлення по п.5 в полі мікроскопу при збільшенні  $\times 1000$ .

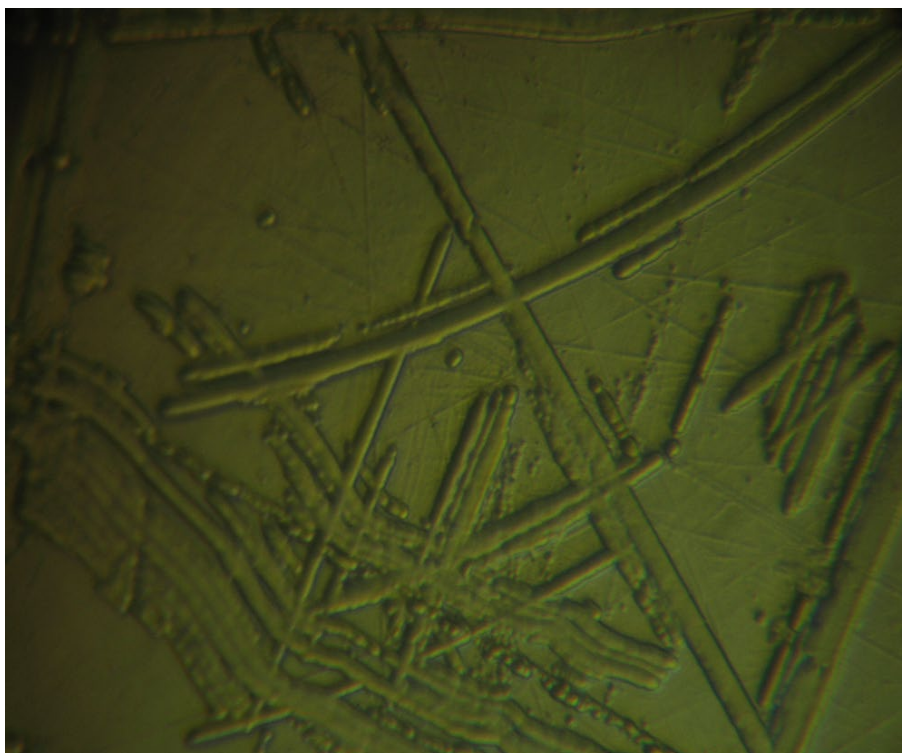


Рисунок 3.5. - Результат травлення по п.7 в полі мікроскопу при збільшенні  $\times 1000$ .



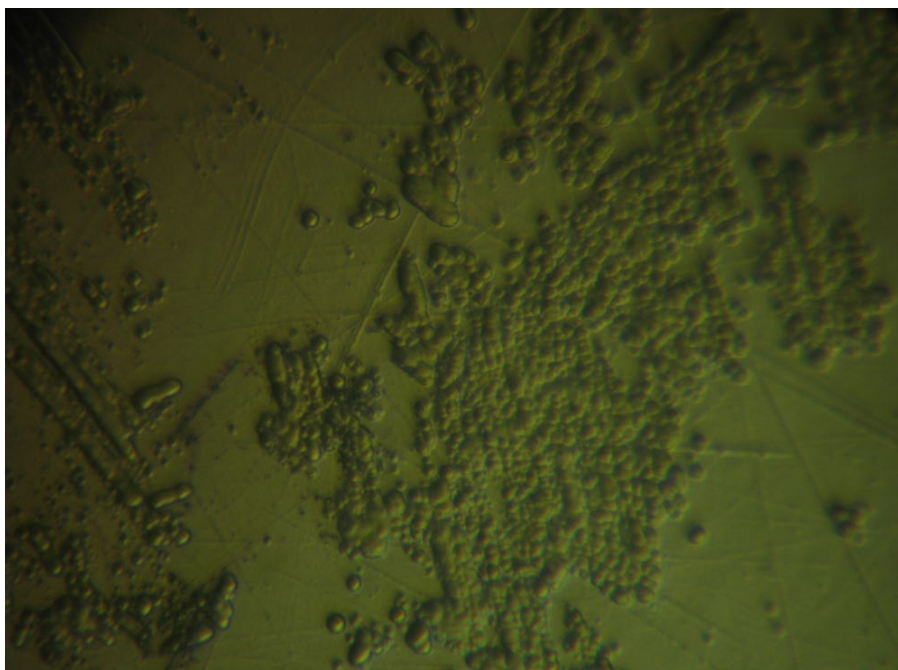


Рисунок 3.6. - Результат травлення по п.7 в полі мікроскопу при збільшенні  $\times 1000$ .

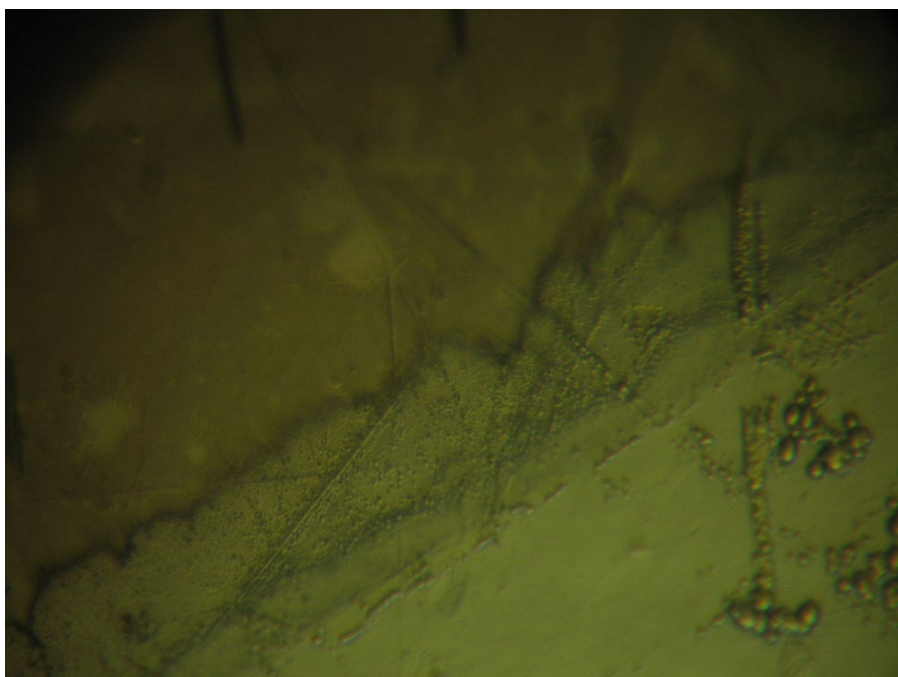


Рисунок 3.7. - Вид клину травлення по п.7 в полі мікроскопу при збільшенні  $\times 1000$ .

### 3.2. Конструкція, технологія виготовлення та результати вимірювання ВАХ першої партії ФЧЕ.

На першому етапі були виготовлені зразки ФЧЕ з наступними конструктивно-технологічними особливостями:

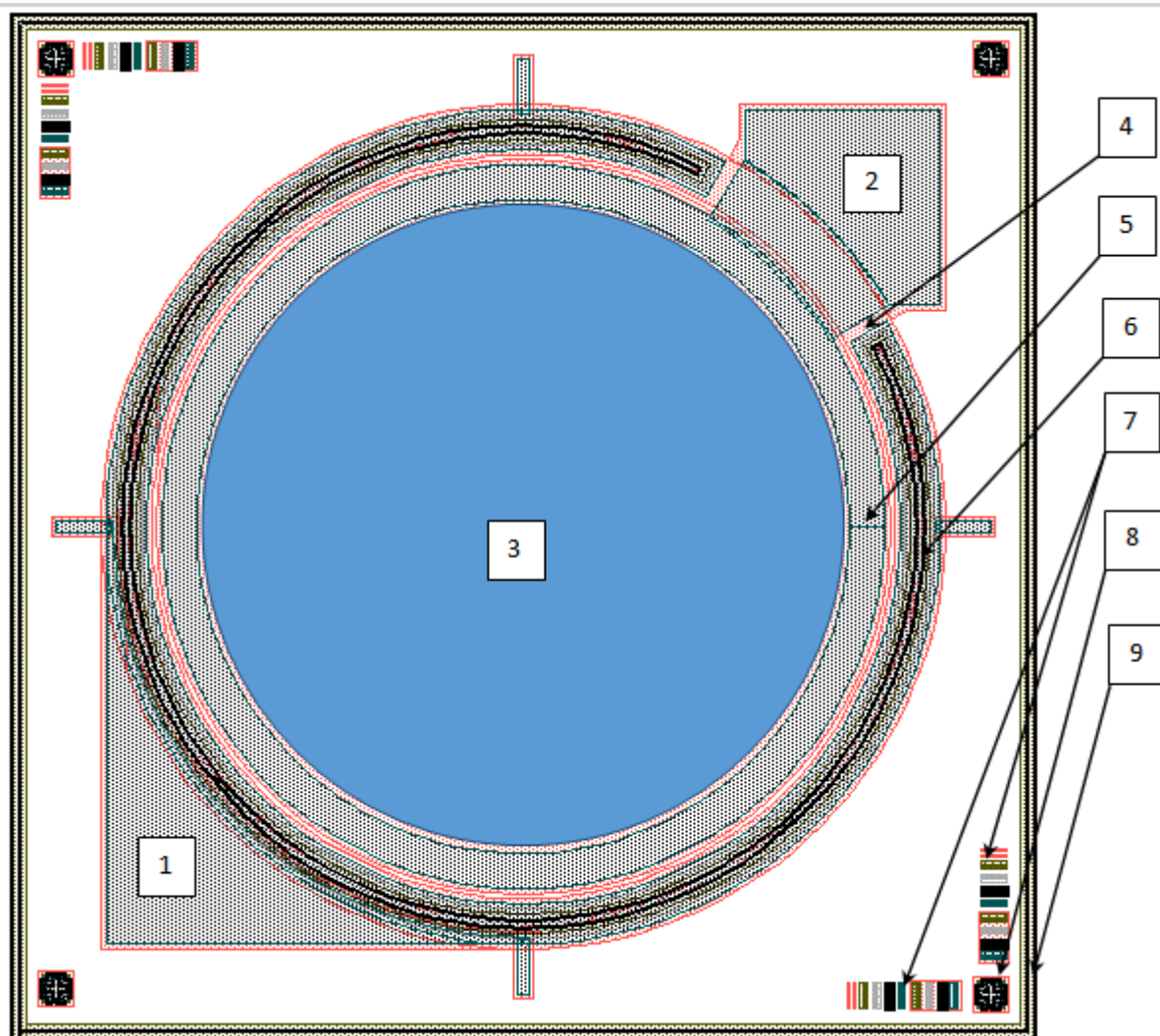


Рисунок 3.8. - Зовнішній вигляд кристалу:

1. Контактна область катоду фотодіода;
2. Контактна область аноду фотодіода;
3. Активна область аноду фотодіода ( $\varnothing 1,30\text{мм}$ )
4. Охоронне кільце;
5. Омічний контакт до аноду фотодіода;
6. Омічний контакт до катоду фотодіода;
7. Знаки контролю лінійних розмірів (КЛР) в топологічних шарах;



8. Знаки суміщення фотолітографічних шарів ;
9. Зона скрайбування платівки на кристали (20 мкм./ст.).

Розмір кристалу – 2,04×2,04мм.(відповідно до розміру відтворюваного аналогу фотодіоду ФД3645).

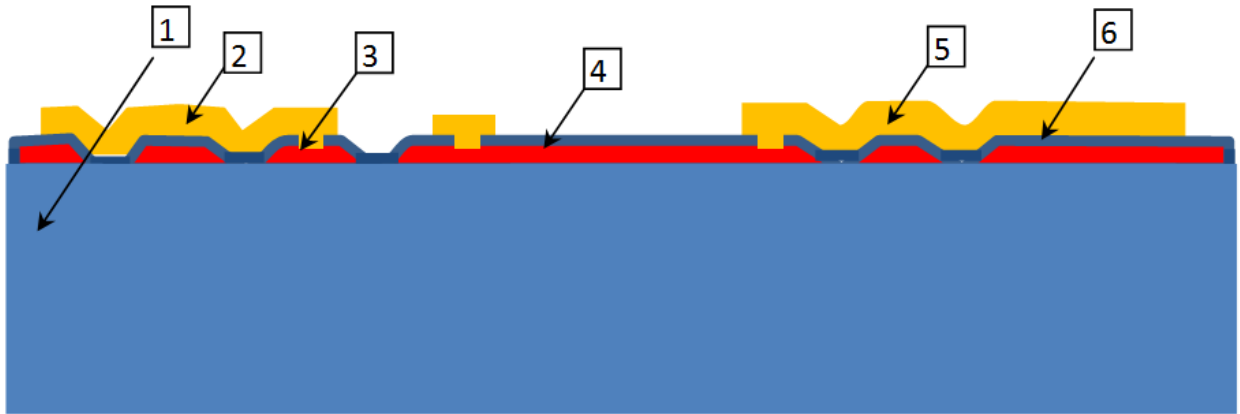


Рисунок 3.9. - Перетин кристалу фоточутливого елементу:

1. –платівка InSb n- типу провідності [фірми «Galaxy» Ø56 мм InSb, n- типу провідності (легування Te),  $n_e=(0,6\div0,8)E14\text{ см}^{-2}$  (111)В];
2. – металева розводка катоду фотодіода та охоронного кільця [Ti-4nm+Au-200nm; фотолітографія – «lift off»];
3. – меза-структура охоронного кільця фотодіода р- типу провідності [тотальна  $\text{imp Be}^+$  : E= 40,  $D=1E14\text{ см}^{-2}$  через маску жертвенного  $\text{SiO}_2$  товщиною 220nm; двостадійний RTA легованої сторони в режимі:  $T=280^\circ\text{C}, 120\text{sec} + T=380^\circ\text{C}, 10\text{sec}$  в Ar (нагрів -  $10^\circ\text{C/sec}$ ; охолодження –  $2.5^\circ\text{C/sec}$  )];
4. – меза-структура аноду фотодіода р- типу провідності [глибина шару р- типу провідності – 0.4  $\mu$ ; глибина МЕЗИ – 1.2 $\mu$ , отримана травленням InSb в травнику складу 47%HF:10%(COOH)<sub>2</sub>:98%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =16:7:16:1 з маскою фоторезисту] ;
5. – металева розводка аноду фотодіода;

6. – захисне покриття фотодіода [ $\text{SiO}_2$  товщиною 200nm, отриманий методом PECVD в парогазовій суміші  $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ ].

Виготовлені зразки досліджувались для отримання ВАХ на ПНХТ-Л256:

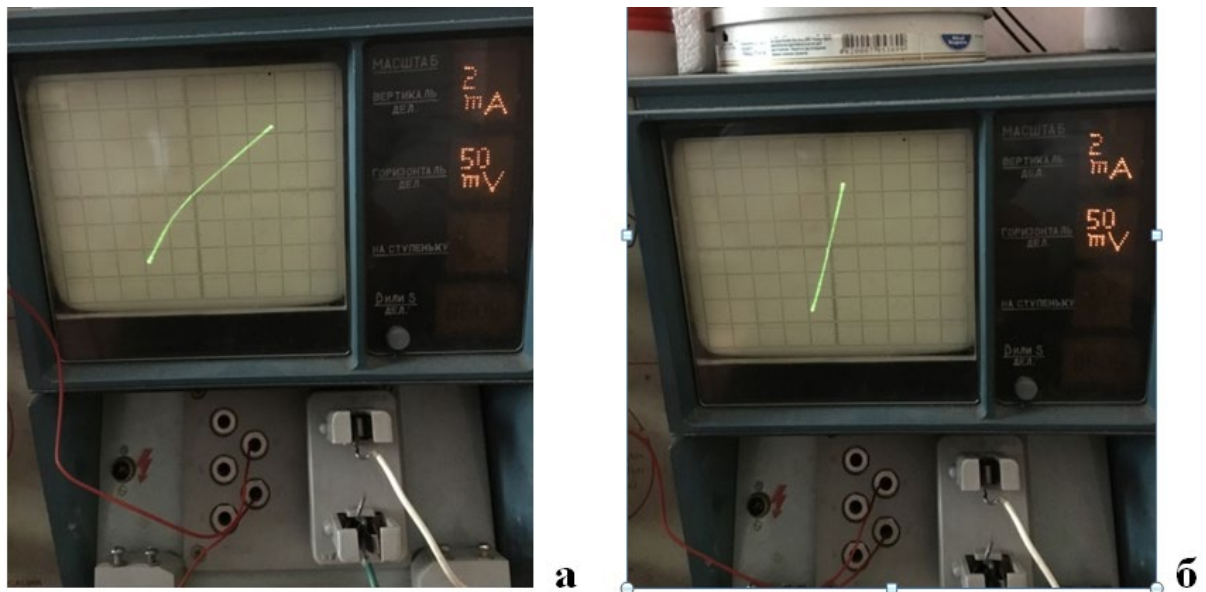


Рисунок 3.10. - ВАХ фотодіода при  $T=77\text{K}$  (а) і при  $T=300\text{K}$  (б).

та на інтегральну фоточутливість на макетній установці. Дані приведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.2:

Найменування параметра	Значення параметра
Форма модуляції потоку випромінювання	Синусоїдальна, з частотою модуляції потоку $f=800\text{Гц}$
Спектральний діапазон випромінювання	Інтегральний потік від АЧТ з температурою випромінюючого тіла $T=500\text{K}$

Продовження таблиці 3.1:

Умови вимірювань	ФЧЕ охолоджувався до температури рідкого азоту		
	1	2	3
Номер партії виготовлення ФД	1	2	3
Усереднена Чутливість, А/Вт	0.07	0.12	0.11

Також досліджувалась якісні характеристики фоточутливості діодів до впливу електро-магнітного випромінення, утвореного макетним джерелом (рис. 3.11).



Рисунок 3.11. - Макетне джерело опромінення.

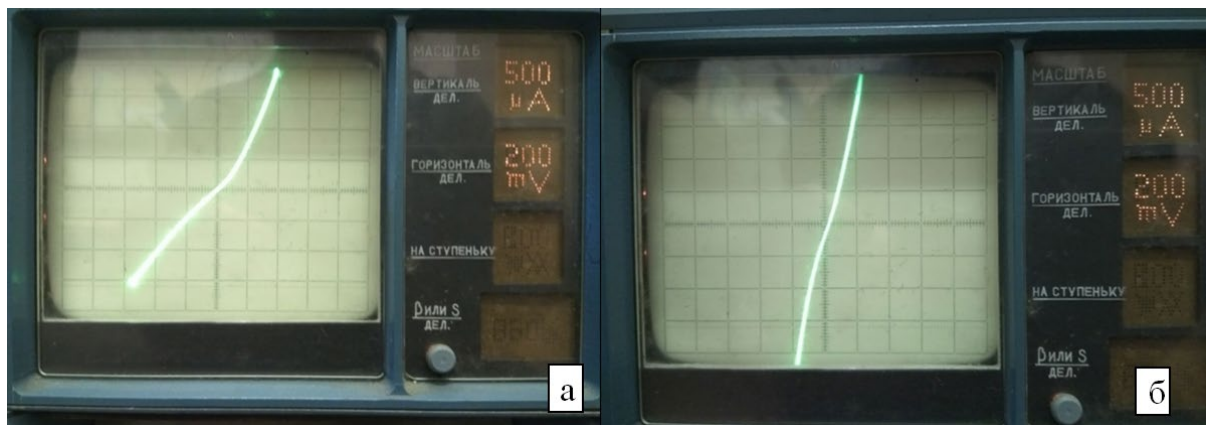


Рисунок 3.12. - ВАХ фотодіода при  $T=77K$  без опромінення(а) та в умовах опромінення макетним джерелом (б)

Очевидно що зразки діодів мають як фотодіодний характер, так і фоторезистивний.

За результатами аналізу ВАХ, конструкції та технології виготовлення ФЧЕ була запропонована фізична модель, що пояснює його

фоторезистивність та низький динамічний опір зворотньозмщеного  $p$ - $n$ -переходу  $\sim 400\Omega$  (за нормативними документами цей параметр повинен бути не менше  $30K\Omega$ ).

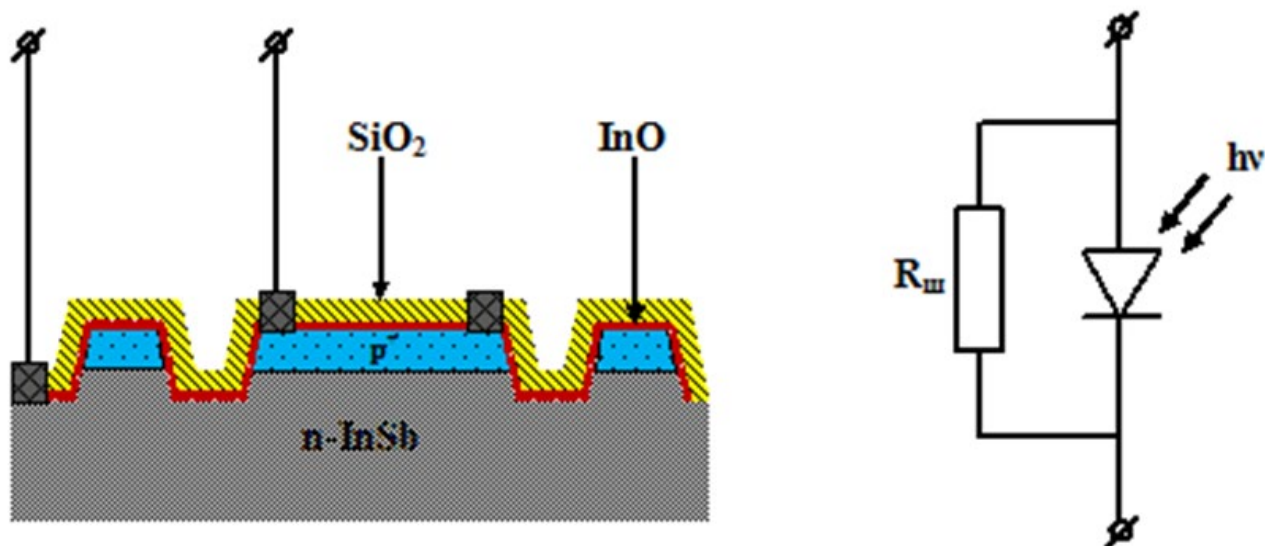


Рисунок 3.13. - Схематичний перетин виготовленого діода та його еквівалентна схема.

Припущено, що причиною шунтування діоду служить провідна плівка окису індію, яка формується при нанесенні пасивуючого окису кремнію в PECVD процесі з окислюючої парогазової суміші  $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ .

### 3.3. Доопрацювання технології виготовлення другої партії ФЧЕ, виготовлення та вимірювання характеристик фотодіодів. Аналіз отриманих результатів.

Виходячи з висновку по результатам першого етапу роботи та наявності сучасних промислових прийомів формування окисних покриттів, що не спричиняють окислення підкладки (атомно шарове напорошення за умов надвисокого вакууму (ALD)), визначено технічне рішення для перевірки припущення по попередньому етапу роботи та розв'язання проблеми низького динамічного опору зворотньозмщеного  $p$ - $n$ -переходу ФЧЕ.

Сутність пропозиції пояснюється нижче поданими рисунках нижче:

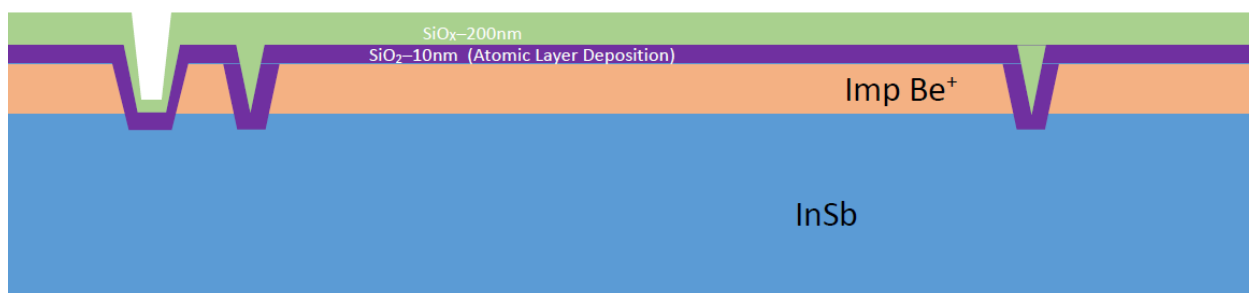


Рисунок 3.14. - Перетин кристалу фоточутливого елементу після формування пасивуючого покриття. Показано додатковий шар  $\text{SiO}_2$  отриманий методом атомно шарового напорошення за умов надвисокого вакууму.

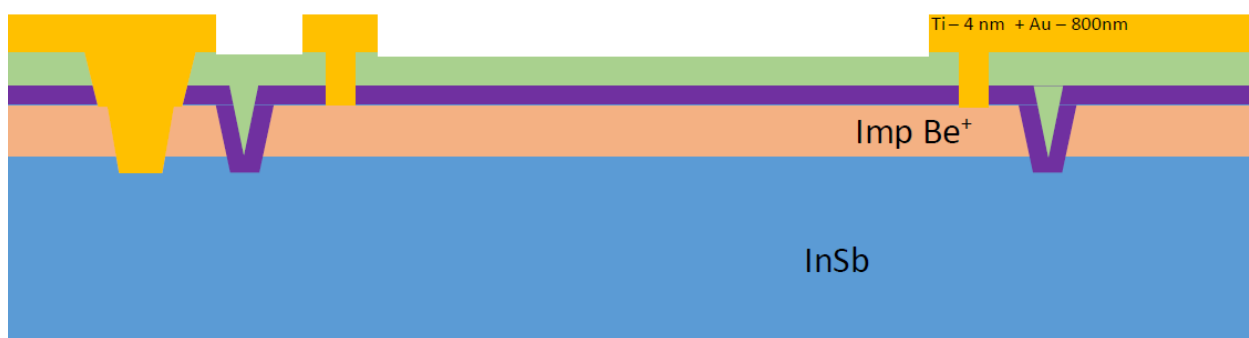


Рисунок 3.15. - Умовний перетин кристалу фоточутливого елементу виготовлений за запропонованим технічним рішенням.

На виготовлених зразках ФЧЕ досліджувались ВАХ та фоточутливість до впливу електромагнітного випромінювання, утвореного макетним джерелом:



Рисунок 3.16. - ВАХ фотодіода при  $T=77\text{K}$  без опромінення(а) та в умовах опромінення макетним джерелом (б)

Очевидно що зразки діодів мають фотодіодну залежність що до впливу опромінення макетним джерелом. Однак, проблема низького динамічного опору зворотньоозміщеного *p-n*-переходу лишилась невирішеною (~60 Ом).

По результатам аналізу було зроблене припущення, що отриманий результат визначається великими струмами витоку мілкового (0,4 мкм) зворотньоозміщеного *p-n*-переходу та спричинений значною дефектністю імплантованих високою дозою іонів  $\text{Be}^+$  ( $D=10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) і недостатнім відпалом дефектів анодних областей InSb в області просторового заряду.

### **3.4. Коригування конструкції, параметрів структури та технологічних процесів виготовлення третьої партії ФЧЕ. Виготовлення другої партії фотодіодів та вимірювання характеристик фотодіодів.**

На даному етапі виконання роботи запропоновано технічне вирішення проблеми низького динамічного опору зворотньоозміщеного *p-n*-переходу, пов'язане з:

- формуванням більш глибокого *p-n*-переходу з мінімально допустимою дозою легування дозою іонів  $\text{Be}^+$  в області просторового заряду, що виникає при робочих режимах експлуатації фоточутливого елементу;
- доопрацюванням режимів відпалу платівок InSb після імплантації.

Крім того, зважаючи на відсутність в Україні обладнання для атомно шарового напорошення оксидованих покриттів (ALD), вирішено проводити пасивацію безпосереднього виходу *p-n*-переходу на поверхню платівки InSb (з урахуванням зони просторового заряду) плівкою нітриду кремнію, отриманою методом PECVD з безкисневої парогазової суміші  $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ . Для реалізації такого технічного рішення були розроблені та виготовлені додаткові фотошаблони:

- «Інтерфейс», що відкриває області кристалу фоточутливого елементу з виходом *p-n*-переходу на поверхню;

- «Технологічні контактні вікна», для витравлення нітриду кремнію методами плазмохімічного травлення до «stop» шару оксиду кремнію в місцях контактних вікон з невеликим перекриттям на розсуміщення та розтрав технологічних шарів на фотолітографіях.

Сутність прийнятих технічних рішень ілюстрована в нижче наведених рис. розтинів кристалу в еволюційному процесі їх виготовлення:



Рисунок 3.17. - Перетин кристалу фоточутливого елементу після швидкого термічного відпалу (RTA):

- платівка InSb n- типу провідності [фірми «Galaxy» Ø56 мм InSb, n- типу провідності (легування Te),  $n_e=(1,5\div 2,0)E15\text{ см}^{-2}$  (111)В];
- тотальна  $\text{imp Be}^+$  :  $E=30$ ,  $D=5E13\text{ см}^{-2}$  +  $E=120$ ,  $D=6.25E12\text{ см}^{-2}$  через маску жертвенного  $\text{SiO}_2$  товщиною 50nm;
- двостадійний RTA легованої сторони в режимі:  $T=280^\circ\text{C}, 120\text{sec}$  +  $T=380^\circ\text{C}, 10\text{sec}$  в  $\text{H}_2$  (нагрів  $-50^\circ\text{C}/\text{sec}$ ; охолодження  $-2.5^\circ\text{C}/\text{sec}$  ).



Рисунок 3.18. - Перетин кристалу фоточутливого елементу перед контактною фотолітографією (КФЛ) «Меза».



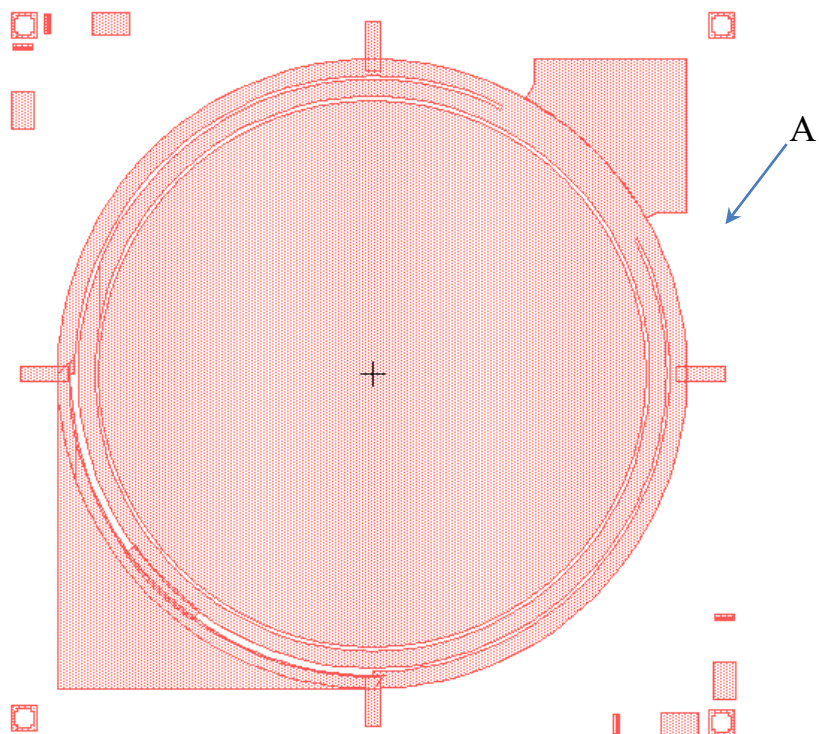


Рисунок 3.19. - Вид кристалу фоточутливого елементу на КФЛ «Меза» (заштриховані області покриваються фоторезистом).

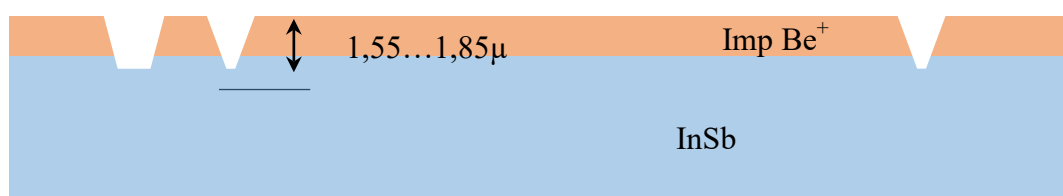


Рисунок 3.20 - Перетин кристалу фоточутливого елементу після травлення InSb «Меза» в травнику складу  $47\%HF:10\%(COOH)_2:98\%H_2SO_4:30\%H_2O_2 = 16:7:16:1$  та зняття фоторезисту.

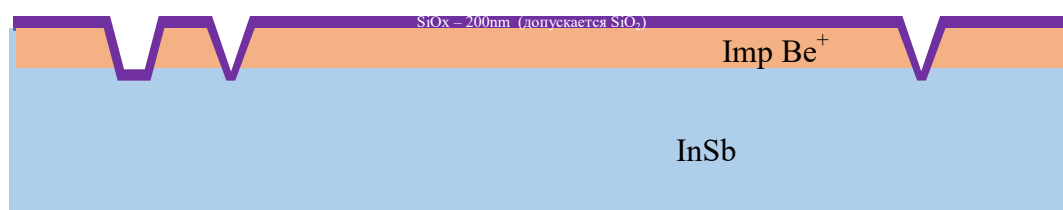


Рисунок 3.21. - Перетин кристалу фоточутливого елементу перед КФЛ «Інтерфейс».



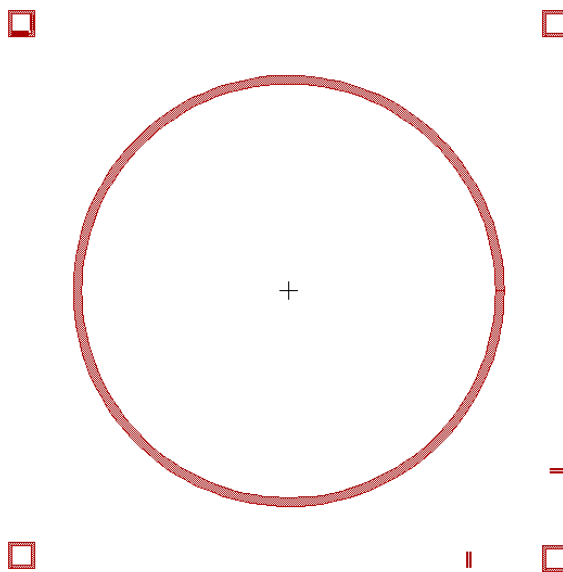


Рисунок 3.22. - Кристал фоточутливого елементу на фотошаблоні «Інтерфейс» (заштриховані області на шаблоні світлі).

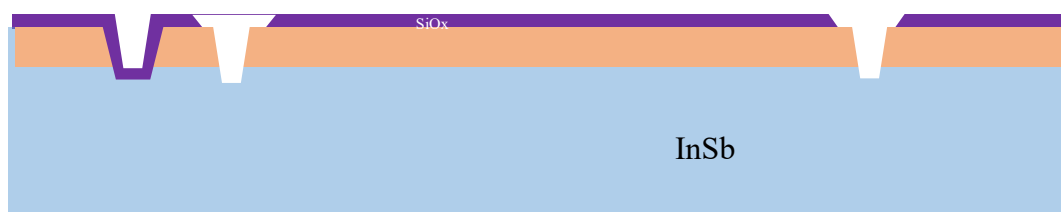


Рисунок 3.23. - Перетин кристалу фоточутливого елементу після травлення оксиду кремнію в областях «Інтерфейс» та зняття фоторезисту. (Після цього етапу не допускається формування оксидів антимоніду індію в інтерфейсі пасивуючого діелектрика з InSb в областях безпосереднього виходу рп-переходу на поверхню платівки).

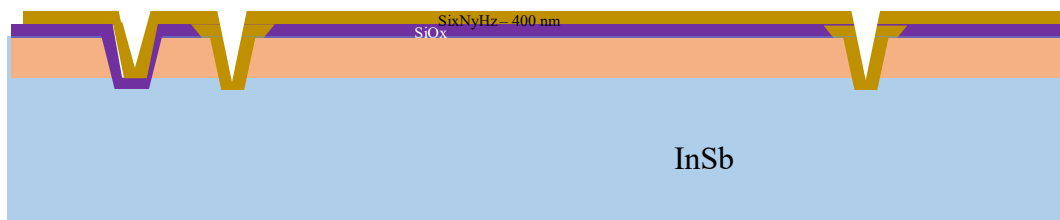


Рисунок 3.24. – Перетин кристалу фоточутливого елементу перед КФЛ «Технологічні контактні вікна».  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{N}_z$  формується PECVD з безкисневої парогазової суміші  $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$  при температурі  $T=300^\circ\text{C}$ .

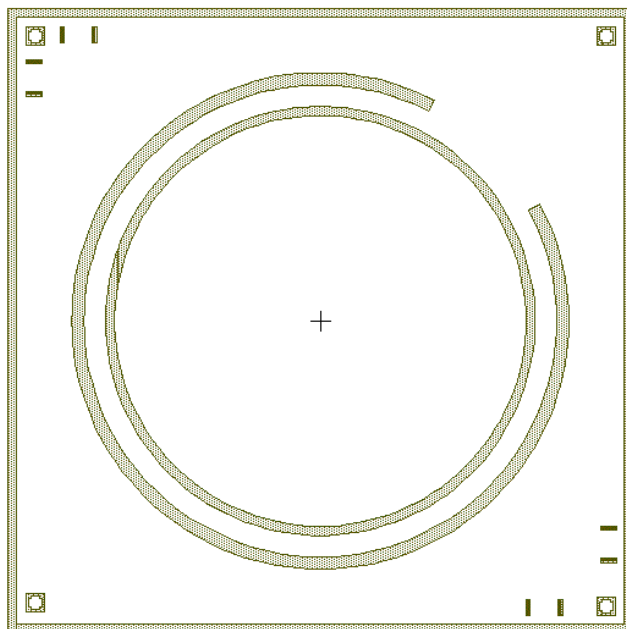


Рисунок 3.25. - Кристал фоточутливого елементу на фотошаблоні «Технологічні контактні вікна» (заштриховані області на шаблоні світлі).

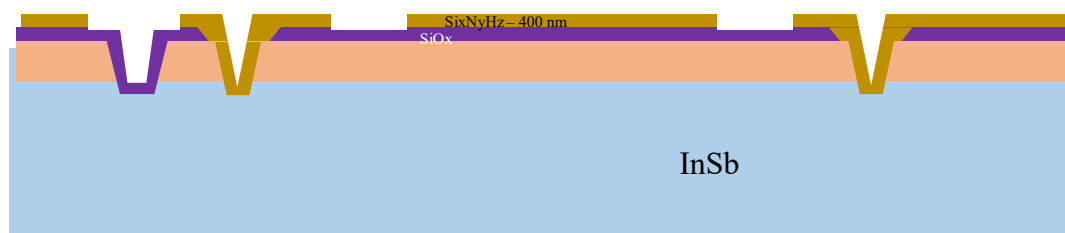


Рисунок 3.26. - Перетин кристалу фоточутливого елементу після плазмохімічного травлення нітриду кремнію в областях «Технологічні контактні вікна» до «stop» шару оксиду кремнію та зняття фоторезисту.

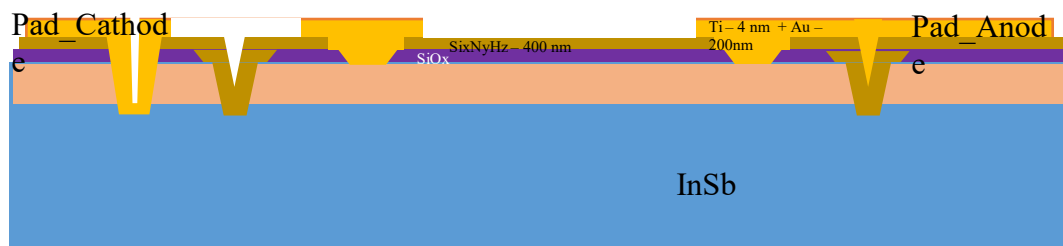


Рисунок 3.27. – Перетин кристалу фоточутливого елементу після виконання всіх технологічних операцій по його формуванню.

За запронованими технічними рішеннями була виготовлена платівка з кристалами ФЧЕ. Основні відмінності в технологічних операціях виготовлення третьої партії від першої та другої наведені в таблиці 3.1.

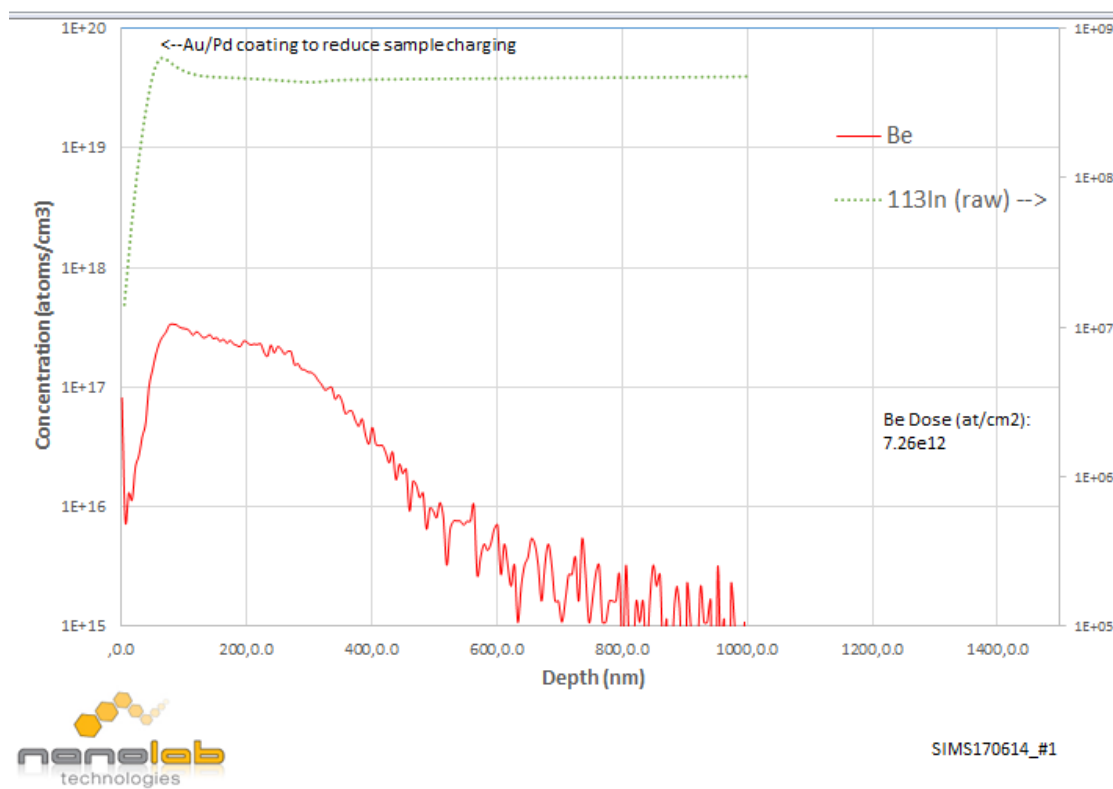


Рисунок 3.28. - Профіль легування Be<sup>+</sup>, виміряний SIMS.

Таблиця 3.1

Відмінності в операціях виготовлення кристалів ФЧЕ на платівках													
Параметри	Номер партії	Концентрація електронів $n_e$ у висхідній платівці InSb при $77^0\text{K}$ , $\text{cm}^{-2}$	Жертвенний PECVD $\text{SiO}_2$ ( $\text{SiH}_4+\text{O}_2$ ), nm	Імплантатія $\text{Be}^+$ 1ст. $\text{D}(\text{cm}^{-2})$ ; $\text{E}(\text{KeV})$	Імплантатія $\text{Be}^+$ 2ст. $\text{D}(\text{cm}^{-2})$ ; $\text{E}(\text{KeV})$	RTA			Глибина pn-переходу, $\mu$	Глибина травлення мези, $\mu$	Товщина пасивуючого покриття над pn-переходом, nm		
						Атмосфера в термічній камері відпалу	Швидкість нагріву, $^0\text{C/sec}$	Швидкість охолодження, $^0\text{C/sec}$			ALD $\text{SiO}_2$	PECVD $\text{SiO}_2$	PECVD $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$
	1	(0,6÷0,8)E14	175	$\text{D}=1\text{E}14;\text{E}=40^*$	-	Ar	10	2.5	0.4	1.2	-	200	-
	2	(0,6÷0,8)E14	50	$\text{D}=1\text{E}14;\text{E}=30$	$\text{D}=1\text{E}14;\text{E}=100$	Ar	10	2.5	0.4	1.2	10	400	-
	3	(1,5÷2,0)E15	220	$\text{D}=1\text{E}14;\text{E}=45$	$\text{D}=5\text{E}13;\text{E}=120$	$\text{H}_2$	50	2.5	1.0	1.85	-	-	400

Далі на ПНХТ Л2-56 досліджувалась ВАХ виготовлених фотодіодів та якісні характеристики їх фоточутливості до впливу електромагнітного випромінювання, утвореного макетним джерелом:



Рисунок 3.29. - ВАХ фотодіода при  $T=77\text{K}$  без опромінення (а) та в умовах опромінення макетним джерелом (б)

Для оцінки отриманих результатів по фоточутливості діодів, в тих же умовах була виміряна напівтаблетка фотодіоду «САРНА» з вмонтованими інтерференційним фільтром та кварцевою діафрагмою:

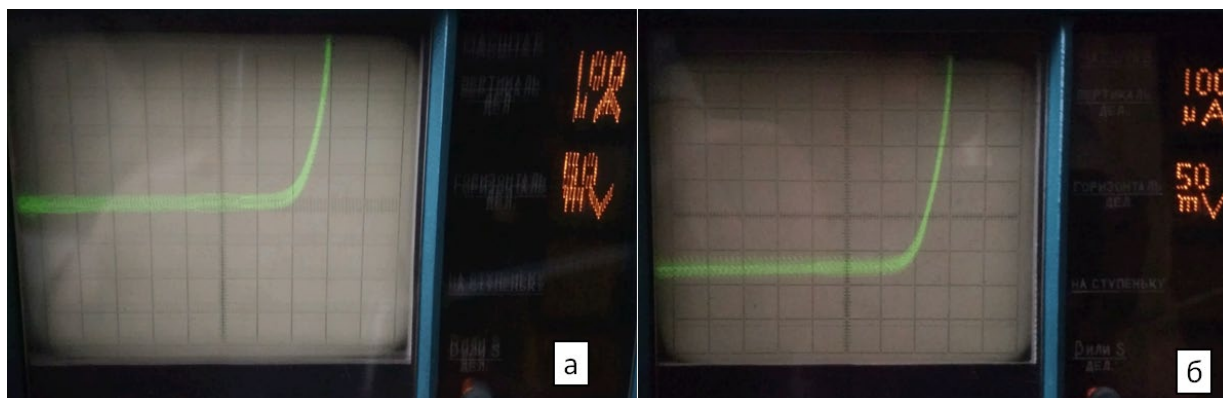


Рисунок 3.30. - ВАХ напівтаблетки фотодіоду «САРНА» при  $T=77\text{K}$  без опромінення (а) та в умовах опромінення макетним джерелом (б).

### 3.5 Формування пасивуючого покриття та розварка зовнішніх виводів

Однією з ключових проблем виготовлення фотодіоду на антимоніді індію є формування пасивуючого покриття його поверхні. Окрім вимог по

забезпеченню мінімальних зарядів у приповерхневих шарах інтерфейсу та рухомих іонних зарядів у самій плівці, вона повинна забезпечувати:

- просвітлюючі властивості що до фотонного потоку середньо хвильового спектру інфрачервоного діапазону;
- конструктивно-механічні характеристики фотодіоду, зокрема, в структурі: зовнішній вивід (Au-дріт) - метал контактної площадки (КП) - діелектрик-InSb;
- захист поверхні від зовнішнього середовища як в процесі виготовлення фотодіоду, так і в умовах його зберігання та експлуатації.

Забезпечення означених вище вимог потребує від плівки таких властивостей:

- максимальної електричної міцності;
- мінімальної пористості;
- мінімальних внутрішніх механічних напружень;
- максимальної механічної міцності;
- малою різницею в ТКР з InSb.

Ці параметри повинні забезпечуватись вибором матеріалу плівки, методами та режимами формування, товщиною плівки.

На перших етапах виконання роботи був проведений аналіз науково-технічної літератури по розробці та виготовленню фотодіодів на основі антимоніду індію на основі якого, в якості пасивуючого, просвітлюючого та захисного покриття поверхні меза структури діоду, було обрано плівку  $\text{SiN}_x\text{H}$  товщиною  $0,3\mu$ , сформовану методом ICP PECVD із суміші газів  $\text{SiH}_4/\text{N}_2+\text{NH}_3$ .

Аналіз такої плівки у складі готового кристалу фотодіоду був проведений по методиці поверхневого аналізу tof-SIMS:

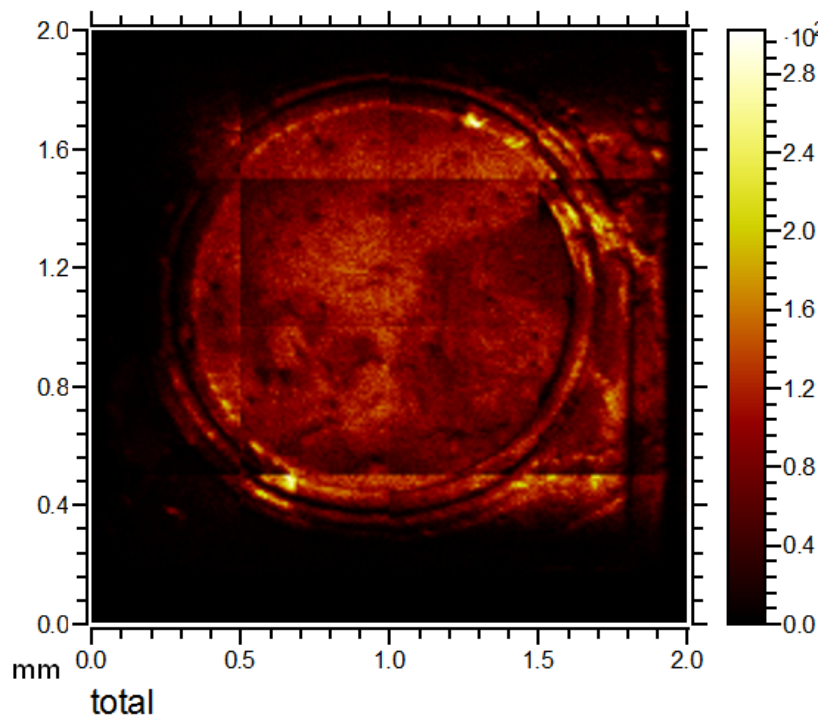


Рисунок 3.31. - Загальний вигляд дефектного кристалу в системі сканування поверхні tof-SIMS.

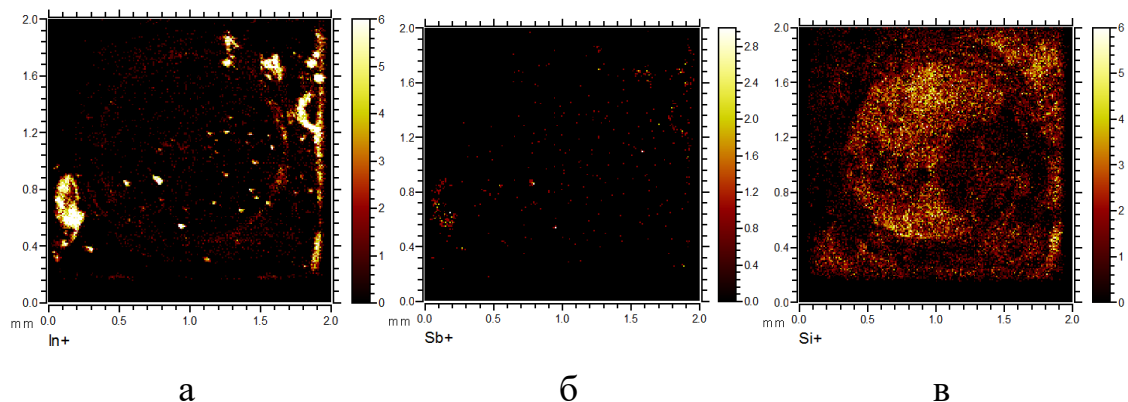


Рисунок 3.32. - Вигляд мапи розподілу хімічних елементів по поверхні кристалу фотодіода (а – In), (б – Sb), (в – Si).

В даній структурі рівномірність поверхневого розподілу приведених елементів вказує на стан діелектричного покриття  $\text{SiN}_x\text{H}$ . Чітко виділяються області злушеного діелектрика. Розподіл по поверхні In у порівнянні з Sb є більш інформативним, що визначається особливостями методу досліджень, чутливість якого до Sb приблизно на два порядки нижча за чутливість якого до In.

З метою зменшення механічних напружень в кристалі фотодіоду та запобіганню лущення діелектричного покриття, було прийнято рішення по зменшенню товщини  $\text{SiN}_x\text{H}$  до 0,3 мкм. Одночасно, для уникнення проколів в системі зовнішній вивід (Au-дріт) - метал контактної площадки (КП) - діелектрик-InSb, було вирішено:

- використати збільшення товщини золотого покриття КП до 2,5 мкм отриманого методом електролізу;
- модернізувати спосіб приєднання зовнішніх виводів до КП кристалу фотодіоду.

Ці технічні прийоми повинні були б забезпечувати зменшення механічних навантажень у процесі формування зовнішніх виводів та їх розвантаження в пластичному золотому покритті достатньої товщини.

Проведені роботи по формуванню системи металізації кристалу та формуванню на них зовнішніх виводів дозволили отримати експериментальні зразки фотодіодів у відповідності до вимог ТУ на цей виріб що до конструктивно-механічних характеристик.

Вплив процесу приєднання виводів на електричні параметри фотодіоду контролювалась за деградацією фонових ВАХ при температурі рідкого азоту з зовнішнім тепловим фоном при нормальних умовах. Реєстрація ВАХ проводилась ПСХТ Л2-56



Рисунок 3.33. - Вигляд кристалу фотодіоду зануреного в рідкий азот з приєднаними до його КП електричними зондами ПСХТ Л2-56.



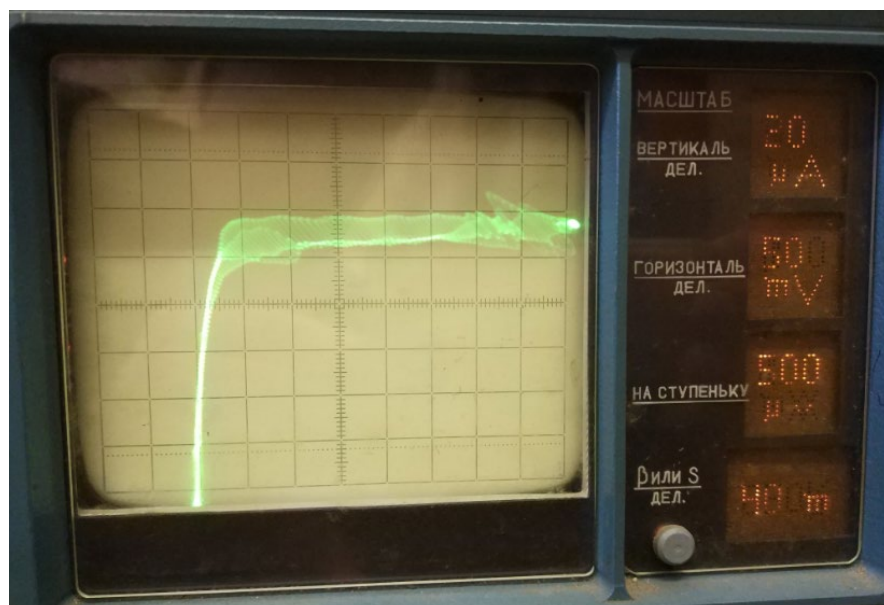


Рисунок 3.34. - Вигляд типового фонового ВАХ годного кристалу фотодіоду зануреного в рідкий азот на екрані ПСХТ Л2-56.

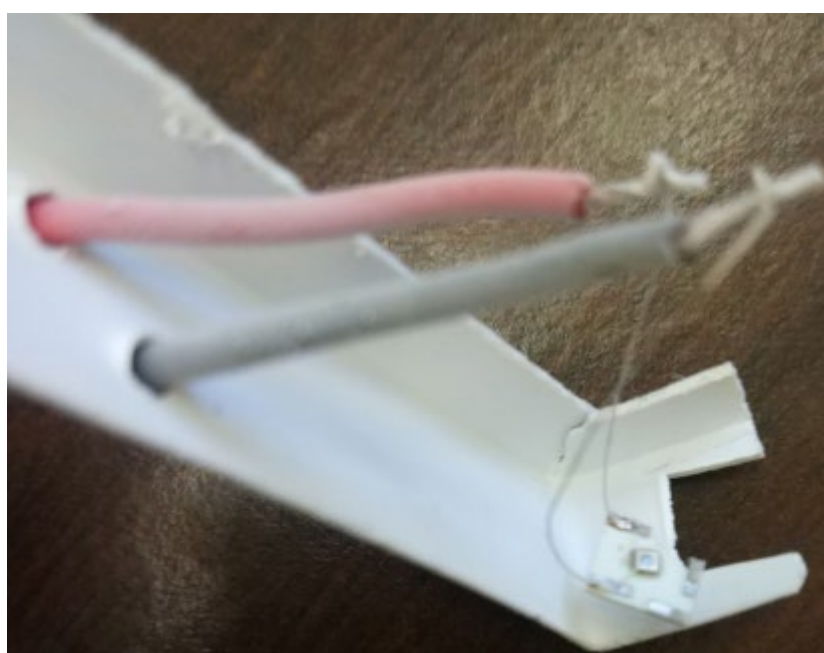


Рисунок 3.35. - Вигляд умовного корпусу з приєднаними до його виводами ПСХТ Л2-56. Кристал фотодіоду з зовнішніми виводами розпаяно на контактні площадки умовного корпусу.

Для формування контактних площадок кристалів напівпровідникових сенсорів, як правило, використовують золото або алюміній.

Для дротяних виводів з контактних площадок кристалів застосовують ті самі метали, тому що вони гарні провідники електричного струму, до того ж дуже пластичні. Золото хімічно стійке, має чисту неокислену поверхню, алюміній покритий тонкою та крихкою оксидною плівкою, яка при деформації легко відділяється від алюмінію, оголюючи чисту не окислену поверхню металу.

Розрізняють основні методи дротяного розварювання контактних площадок кристалів:

- термокомпресія,
- ультразвукове зварювання,
- зварювання непрямым імпульсним електронагріванням,
- зварюванням розщепленим електродом.

Термокомпресійне зварювання - процес з'єднання контактної площадки з дротяним виводом під тиском з підігріванням. Цей процес проходить твердому стані з'єднуваних металів і ґрунтується на тому, що внаслідок нагріву системи контактна площадка- дротяний вивід та тиску інструмента на дротяний вивід, покладений на металізовану контактну площадку кристалу, відбувається пластична деформація системи, яка зумовлює взаємну дифузію металів між з'єднуваними елементами та утворювання міцного зварного з'єднання.

Ультразвукове зварювання - метод приєднання дротяних виводів без додаткового нагріву. При цьому методі в наслідок тиску інструментом на дротяний (стрічковий) вивід, та ультразвукових коливань, що передаються в зону контакту зварюємих деталей, руйнуються оксидні та адсорбовані плівки при одночасному місцевому розігріві з'єднуваних матеріалів, утворюється їх фізичний контакт, а відтоді і взаємна дифузія. Внаслідок цього утворюється міцне з'єднання.

Зварювання непрямым імпульсним електронагріванням є різновидом термокомпресії сутність якого в наступному. Спочатку утворюють

електричний контакт інструменту з металевими провідником (Au, Al) та контактною площадкою кристала, а потім через інструмент (U-образний електрод) пропускають імпульс електричного струму. При цьому сторчковий пруг інструмента розігрівається, а разом з ним розігрівається металевий дріт та контактна площадка кристала.

Під впливом прикладеного тиску та підвищеної температури відбувається осідання металевого провідника і утворення його з'єднання контактною площадкою кристала .

Однобічне зварювання розщепленим електродом є контактним зварюванням і складається в наступному. Опускають розщеплюваний електрод на дріт, який знаходиться на контактній площадці кристала, а потім крізь ізольовані половинки інструмента пропускають імпульс електричного струму. Відрізок дроту, який міститься між половинками інструмента розігрівається, передає тепло покриттю контактної площадки і під впливом прикладеного тиску відбувається утворення з'єднання.

Для безкорпусних мікросхем застосовується золотий дріт, тому що він має більшу пластичність і допускає більшу кількість згинань виводів, а також може приєднуватись за допомогою пайки.

Два різновиди приєднання виводів до контактних площадок кристалів забезпечують зварювання без додаткового нагріву кристалу. Це - ультразвукове зварювання та однобічне зварювання розщепленим електродом.

При ультразвуковому зварюванні основний руйнуючий фактор – це потужність ультразвукового імпульсу, що необхідна для утворення зварного з'єднання. Деформація дроту має бути  $(1,2-1,8)D$ . Де  $D$ - діаметр дроту. При цьому можливе виникнення тріщини матеріалу під контактними площадками кристала. Для виключення цього явища збільшують товщину металевого покриття контактної площадки та діелектричного покриття під площадкою, наприклад, оксиду кремнію товщиною не менше 0,9 мкм (на кремнієвих

структурах). Для дроту діаметром 40 мкм, товщина покриття контактної площадки має бути не менше ніж 1,5 мкм.

При однобічному зварюванні розщепленим електродом основний руйнуючий фактор - це термоудар, що виникає в момент проходження імпульсу електричного струму.

Ступінь впливу способу приєднання виводів на електричні параметри структури, розташованої на кристалі, визначається за процентом виходу годних після проведення операції з'єднання. Також необхідно слідкувати за міцністю отриманого зварного з'єднання, яка залежить від параметрів процесу з'єднання.

В результаті проведених експериментальних робіт по оптимізації процесу розварювання зовнішніх виводів кристалу фотодіоду, обрано метод розварювання розщепленим електродом модернізований тим, що Au-дріт діаметром 30 мкм попередньо розплющують до товщини 15 мкм на спеціально розробленій для цього оснастці.

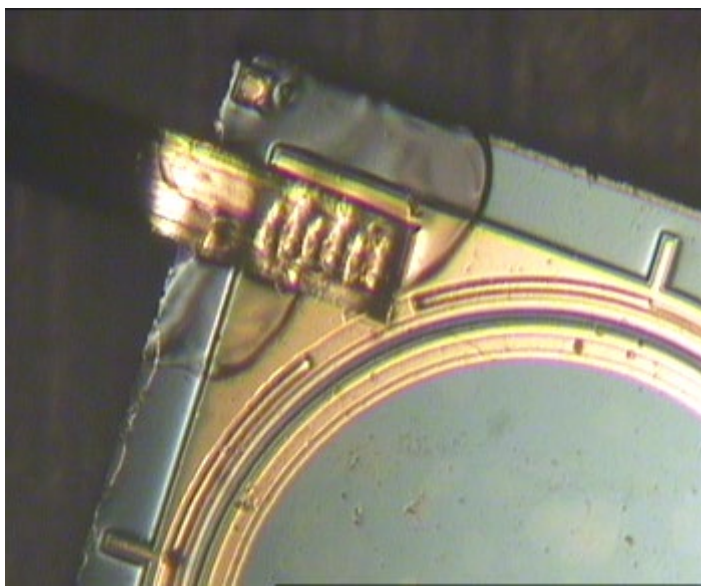


Рисунок 3.36. - Вигляд частини кристалу фотодіоду з зовнішнім виводом розвареним модернізованим методом розщепленого електроду з нанесеним поверх нього полімерним захисним покриттям.

Проведені роботи дозволили отримати зварне з'єднання що витримує більше 300 термоциклів 77 - 358°K без деградації.

У відповідності з отриманими результатами виготовлювались дослідні зразки за стандартним технологічним маршрутом до операції формування пасивуючого покриття. Плівку  $\text{SiN}_x\text{H}$  товщиною 0,1 мкм формували методом ICP PECVD на установці «Oxford Plasma 80» згідно типових параметрів процесу, які подані у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3:

Parameter	Value	unit
$\text{SiH}_4(2,5\% \text{ in } \text{N}_2) \text{ flow}$	800	sccm
$\text{NH}_3 \text{ flow}$	30	sccm
Temperature	300	°C
Pressure	900	mTorr
HF Power/time	20	W/s
LF Power/time	0	W/s
Deposition rate	20.3	nm/min
Refractive index	1.951	(633 nm)

Операції з формування контактів, формування металізації Ti/Cr/Au та гальванічного покриття Au в КП проводили за типовими маршрутними та технологічними картами. Для забезпечення процесу формування гальванічного покриття Au в КП був розроблений та виготовлений додатковий фотошаблон до комплекту.

Отримані дослідні зразки на кінцевому етапі виготовлення платівок досліджувались методами реєстрації фонових ВАХ при температурі рідкого азоту з зовнішнім тепловим фоном при нормальних умовах та поверхневого аналізу tof-SIMS.

Контроль ВАХ виявив малий відсоток виходу годних ( менше 3%) на виготовленій платівці та часовий дрейф величини струму зворотно-зміщеного *p-n*-переходу.

Результати контролю поверхневого аналізу tof-SIMS приведені нижче по тексту.

Зображення поверхні у вторинних іонах виконувалось скануючим пучком іонів  $\text{Bi}^+$  з енергією 25 кеВ по площі  $3 \times 3 \text{ мм}^2$ .

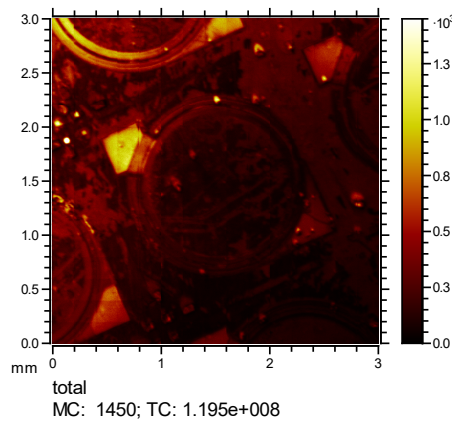
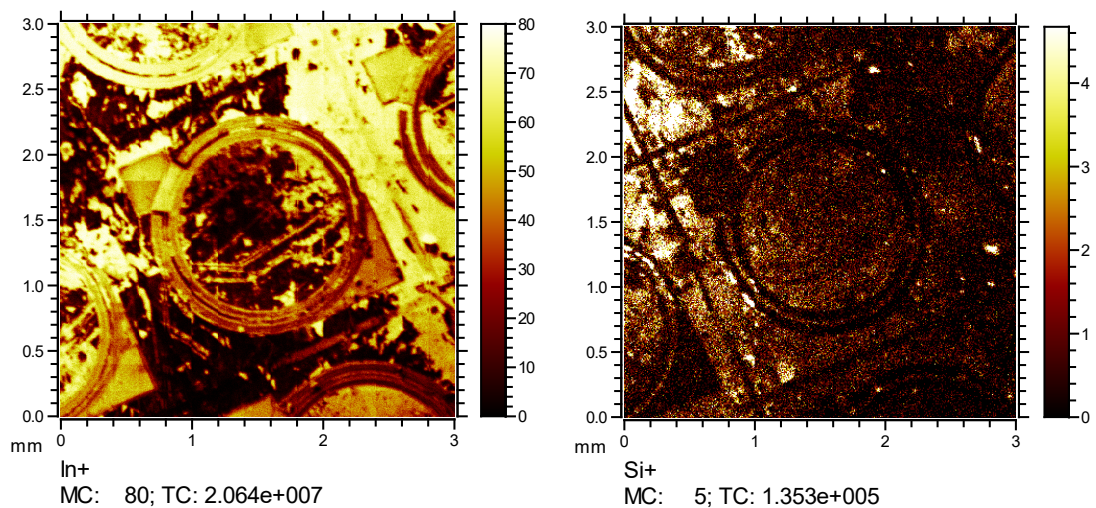


Рисунок 3.37. - Зображення поверхні діода на платівці у вторинних іонах.



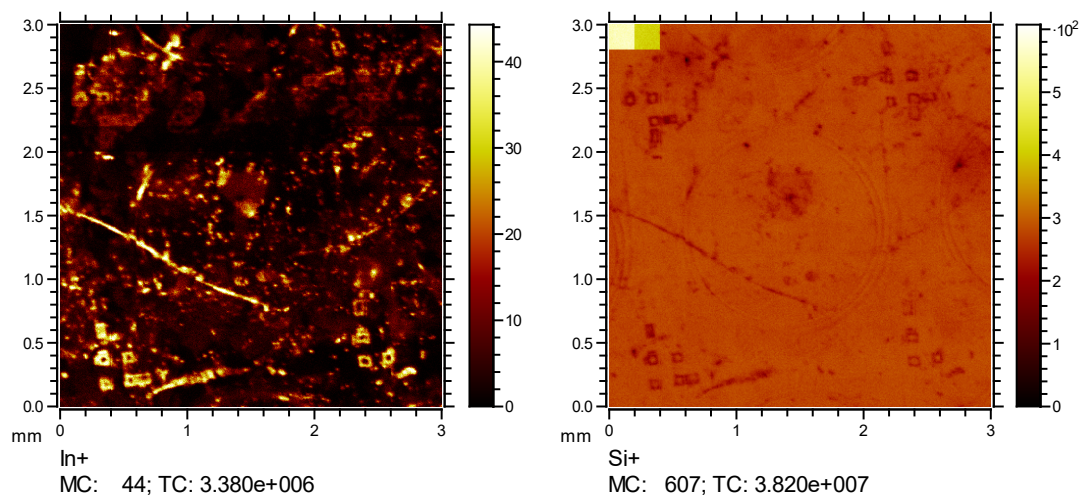
а

б

Рисунок 3.38. - Вигляд мапи розподілу хімічних елементів по поверхні кристалу фотодіода (а – In), (б– Si).

Очевидне неякісне діелектричного покриття  $\text{SiN}_x\text{H}$ . Оскільки за технологічним маршрутом виготовлення фотодіоду на платівках InSb присутня операція хімічного травлення плівки  $\text{Ti}$  по  $\text{SiN}_x\text{H}$  у фтор- містких травниках, які підтравлюють пасивуюче покриття, додатково досліджувались платівки InSb безпосередньо після формування  $\text{SiN}_x\text{H}$ .





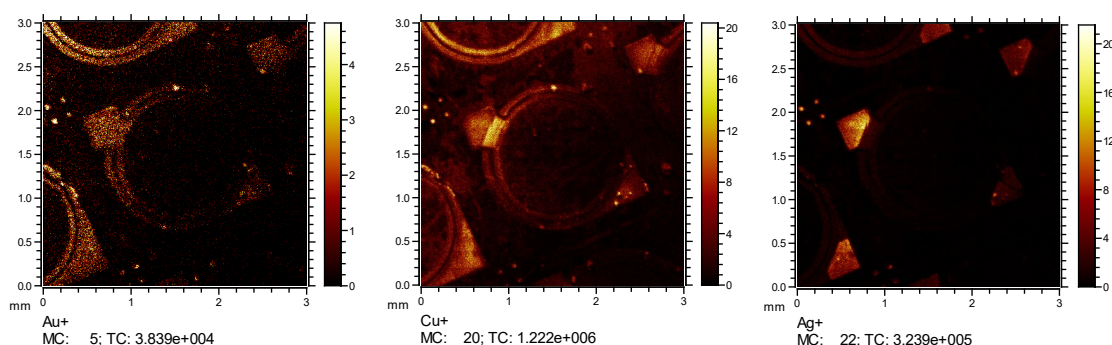
а

б

Рисунок 3.39. - Вигляд мапи розподілу хімічних елементів по поверхні кристалу фотодіода (а – In), (б– Si).

Виявлена пористість структури висхідної плівки діелектричного покриття  $\text{SiN}_x\text{H}$  поверхні InSb.

Аналіз металічних покриттів діоду дозволив виявити аномальні домішки в них, що можуть спричиняти проблеми що до виходу годних по його фотоелектричним параметрам та ускладнення проведення подальших операцій по приєднання зовнішніх виводів до контактних площадок



а

б

в

Рисунок 3.40. - Вигляд мапи розподілу хімічних елементів по поверхні кристалу фотодіода (а – Au), (б – Cu), (в – Ag).

Показано, що наявність слідів міді може бути пов'язана як з процесами напорошення металів, так і гальванічним покриттям золота, а срібла – лише

з гальванічним покриттям золота. Наявність Ag та Cu у складі шару гальванічного золота може спричиняти підвищення жорсткості цього покриття та ускладнювати процес приєднання зовнішніх виводів до контактних площадок кристалу що до спричинення закотроток на InSb.

В зв'язку з виявленими проблемами, додатково, було проведено аналіз cross-section області контакту діоду що до домішок Ti, Cu, Au, Cu. На рис 11 показано область аналізу до (а) та після (б) проведення аналізу. При аналізі використовували травлячий пучок іонів  $O_2^+$  з енергією 2 кеВ та растром  $400 \times 400$  мкм. Для аналізу використовувався пучок іонів  $Bi^+$  з енергією 25 кеВ та растром  $102 \times 102$  мкм.



Рисунок 3.41. – Процес проведення аналізу: (а) –до, (б) - після.

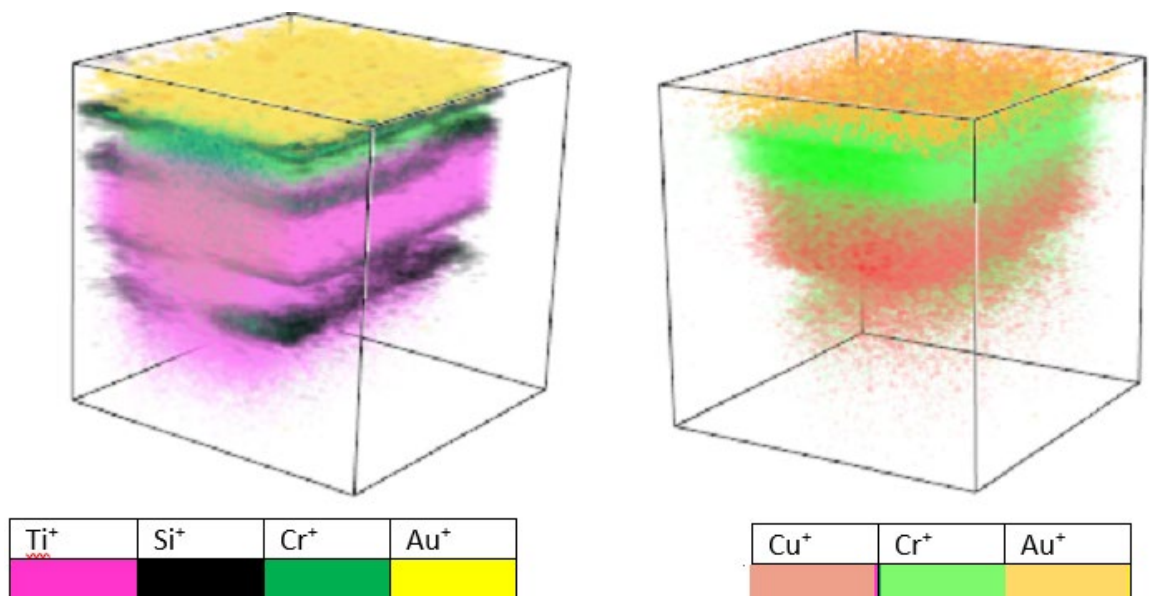


Рисунок 3.42. - 3D зображення розподілу елементів  $Ti^+$ ,  $Cr^+$ ,  $Au^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Si^+$  по глибині контакту до n-InSb.



Виявлено що розподіл металів у контактній області відповідає товщинам відповідних металічних шарів, однак помітне накопичення Si по краях інтерфейсів шарів металізації. Також при порівнянні двох зображень встановлено, що розподіл Cu співпадає з розподілом Ti. Це свідчить про високий вміст міді в шарі Ti металізації діоду. Помічене аномальне проникнення Ti та Cu в товщу InSb, що може спричиняти шунтування PN-переходу.

Висновки до розділу:

В даному розділі було удосконалено базову технологію виготовлення фоточутливого елементу. За результатами ВАХ першої партії ФЧЕ було видно що зразки діодів мають як фотодіодний характер, так і фоторезистивний. Основними причинами є:

- низький динамічний опір зворотньозміщеного *p-n*-переходу, який викликаний значною дефектністю структури в області формування ОПЗ;
- провідна плівка окису індію, яка формується при нанесенні пасивуючого окису кремнію в PECVD процесі з окислюючої парогазової суміші  $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ .

Для того, щоб зменшити дефектність структури в області формування ОПЗ було вирішено перейти від одностадійної до двостадійної імплантації. Щоб вирішити проблему з плівкою окису індію було вирішено застосовувати метод формування окисних покриттів, який не спричиняє окиснення підкладки: атомно шарове напорошення за умов надвисокого вакууму (ALD). Але в Україні відсутнє обладнання для ALD, тому вирішено проводити пасивацію безпосереднього виходу *pn*-переходу на поверхню платівки InSb (з урахуванням зони просторового заряду) плівкою нітриду кремнію, отриманою методом PECVD з безкисневої парогазової суміші  $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ .

### **Загальні висновки:**

В ході даної роботи було розроблено фотодіод на основі InSb з використанням імплантації іонів берилію. На першому етапі розробки зразки діодів мали як фотодіодний характер, так і фоторезистивний. Це пояснювалося провідністю окисної плівки індію, яка формувалася на поверхні при нанесенні пасивуючого окису кремнію в PECVD процесі, а також формуванням ОПЗ в області максимальної концентрації дефектів.

Оптимізація процесу, а саме: перехід від одностадійної імплантації до двостадійної вирішив проблему з формуванням ОПЗ в області максимальної концентрації дефектів. Проблему провідної окисної плівки не вдалося вирішити, тому що в Україні відсутнє обладнання для атомно шарового напорошення за умов надвисокого вакууму.

Параметри отриманих фотодіодів наступні: фотовідгук фотодіоду становить 800 мкА, в той час як для напівтаблетки фотодіоду «САРНА» він становить 150 мкА; усереднена чутливість 0,11 А/Вт.. Таким чином, інтегральна чутливість діодів в 5.3 рази вища за той же параметр на напівтаблетці фотодіоду «САРНА».

Отримані фотодіоди задовольняють вимогам інфрачервоних систем в військовій області.



## Список літератури

1. *А. Роговский* - Инфракрасные детекторы ; Пер. с англ. под ред. А.В. Войцеховского. - Новосибирск : Наука, 2003 (Акад. тип. Наука РАН). - 636 с.
2. Tetyorkin V.V., Sukach A.V., Tkachuk A.A. Infrared photodiodes on II-VI and III-V narrow gap semiconductors. In: Photodiodes – from Fundamentals to Applications. Ed. prof. Ilgu Yun. Vienna: InTechopen, 2012. P. 403–426.
3. *Астахов В.П., Гиндин П.Д., Карпов В.В. и др.* Результаты разработки фотодиодов на InSb с ультранизкими темновыми токами для высокочувствительных ПЗС. Прикладная физика. 1999. №2. С. 73–79.
4. *Hurwitz C.E. and Donnelly I.P.* Planar InSb photodiodes fabricated by Be and Mg ion implantation. Solid-State Electron. 1975. 18, No. 9. P. 753–756.
5. *Курбатов, Л.Н.* Оптоэлектроника видимого и инфракрасного диапазонов спектра: учебное пособие / Л. Н. Курбатов. - 2-е изд.испр. и доп. - М. : ФИЗМАТКНИГА, с. ; 20,5см. - Библиогр.: с ISBN : 690,75.
6. *Горелик Л.И., Кортиков М.В., Полесский А.В. и др.* Тепловизионный прибор для спектрального диапазона 3–5 мкм на основе фотоприемного устройства из антимонида индия. Прикладная физика. 2010. №2. С. 116–119.
7. *Koichiro Ueno, Edson G. Camargo, Yoshifumi Kawakami, Yoshitaka Moriyasu, Kazuhiro Nagase and Naohiro Kuze,* A novel InSb photodiodes infrared sensor operating at room temperature. Mater. Res. Symp. Proc. 2006. 891. P. 0891-EE06-03.1–03.6.
8. *F. D. Morten and R. E. J. King,* "Photoconductive Indium Antimonide Detectors," Appl. Opt. 4, 659-663 (1965)
9. *Маделунг О.* Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М.: Мир, 1967.

10. Герасименко Н.Н., Гузев А.А., Курьшев Г.Л. и др. Применение методов ионного легирования для создания р-n-переходов на InSb и InAs. Институт физики полупроводников СО АН СССР, 1991.
11. Курьшев Г.Л., Мясников А.М., Ободников В.И. и др. Перераспределение бериллия в InSb и InAs при внедрении ионов и последующем отжиге. ФТП. 1994. 28, №3. С. 439–442.
12. Jialu Liu, Tinging Zhang. Rapid thermal annealing characteristics of Be implanted into InSb. Appl. Surf. Sci. 1998. 126, No. 2. P. 231–234.
13. А.В. Сукач, В.В. Тетьюркін, А.І. Ткачук, С.П. Троценко InSb ФОТОДІОДИ (ОГЛЯД. ЧАСТИНА I, II, III)
14. Кольцов Г.И., Макаров В.В., Юрчук С.Ю. Профили распределения имплантированного бериллия в полупроводниковых соединениях АПВВ. ФТП. 1996. 30, №10. С. 1907–1916.
15. Даниленко С.Г. Розробка травильних композицій та технологічних процесів формування полірованих поверхонь підкладок арсеніду та антимоніду індію для приладів ІЧ-техніки: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 2000. 15 с.
16. R. Reif, in Handbook of Plasma Processing Technology (Rossnagel, Cuomo, and Westwood, Eds.), p. 268, Noyes, Park Ridge, N.J., 1990.
17. F. F. Chen, Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, Plenum Press, New York, 1983.
18. John C. Vickerman and David Briggs, ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry [ISBN 978-1-906715-17-5].
19. Рубцевич И. И., Соловьев Я. А., Высоцкий В. Б. и др. Исследования свойств нитрида и оксида кремния, полученных методом плазмохимического осаждения на кремниевую подложку // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2011. – № 4. – С. 29–32.